Série U
N° d'ordre :
76

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
(MENTION SCIENCES)

PAR

A. P. KIEFFER
INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. S.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HYDRATES D'HYDROXYDES ET SELS MINÉRAUX.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 Juillet 1930 devant la Commission d'examen.

MM. L. HACKSPILL.... *Président.*
R. ROMANN..... } *Examinateurs.*
CH. STAEHLING... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930

Série U
N° d'ordre :
76

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
(MENTION SCIENCES)

PAR

A. P. KIEFFER
INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. S.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES

1re **THÈSE.** — Contribution a l'étude des hydrates d'hydroxydes et sels minéraux.

2e **THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 12 Juillet 1930 devant la Commission d'examen.

MM. L. HACKSPILL.... *Président.*
R. ROMANN..... } *Examinateurs.*
Ch. STAEHLING... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen ..... E. ROTHE, Professeur de Physique du Globe.

Doyens honoraires. E. BATAILLON, P. TH. MULLER.

Professeurs honoraires..... H. VILLAT, GIGNOUX, FRÉCHET.

Professeurs.....

G. VALIRON	Analyse supérieure.
P. WEISS.....	Physique générale.
H. OLLIVIER.....	Physique générale.
L. HACKSPILL....	Chimie minérale.
H. GAULT.....	Chimie organique.
E. TOPSENT.....	Zoologie et Anatomie comparée.
C. HOUARD	Botanique.
E. TERROINE.....	Physiologie générale.
J. DE LAPPARENT	Pétrographie.
E. CHATTON	Biologie générale.
R. THIRY.....	Mécanique.
G. CERF.....	Calcul différentiel et intégral.
G. DUBOIS.....	Géologie et Paléontologie.
G. RIBAUD	Physique expérimentale.
P. FLAMANT.....	Mathématiques générales.
E. CORNEC.....	Chimie générale
P. DE BEAUCHAMP.	Biologie générale
L. BOUNOURE....	Zoologie.
G. FOEX.....	Physique générale.
H. CHERMEZON...	Botanique.
G. REMPP.....	Physique du Globe.
R. ROMANN	Chimie physique et électro-chimie.
N	Astronomie.
N	Physique biologique.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Chargés de cours et Maîtres de conférences.....

G. FRIEDEL.....	Minéralogie.
J. LAGARDE	Botanique.
CH. STAEHLING...	Chimie appliquée.
J. LACOSTE.....	Physique du Globe.
G. HUGEL.....	Chimie du Pétrole.
H. WEISS.....	Physico-Chimie du Pétrole.
H. MILLOUX.....	Mathématiques.
A. ROUSSEL.....	Mathématiques générales.
P. SOLEILLET....	Physique mathématique
M. FAILLEBIN....	Chimie appliquée.
G. MIGNONAC....	Chimie organique.

Secrétaire ..... G. CUVIER

A Monsieur Louis HACKSPILL

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548015_0063

A MES PARENTS

Le présent travail a été exécuté au laboratoire de chimie minérale de l'Université de Strasbourg sous la direction de M. le Professeur L. Hackspill.

Qu'en ces lignes, mon cher Maître veuille bien trouver l'expression de ma profonde reconnaissance pour les conseils précieux qu'il n'a cessé de me prodiguer.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HYDRATES D'HYDROXYDES ET SELS MINÉRAUX

Par A. P. Kieffer.

INTRODUCTION

La constitution des hydrates et la nature de l'eau de cristallisation ont intrigué de nombreux savants, étant un des problèmes les plus obscurs de la chimie. Les propriétés physiques qui varient avec les différents hydrates d'un même sel et les phénomènes thermiques qui se présentent lors de la formation de ces hydrates, auraient tendance à nous les faire considérer comme des composés chimiques différents. Mais les propriétés chimiques identiques, le fait que ces hydrates peuvent être déshydratés sans qu'il y ait destruction de la molécule ou du réseau cristallin, le désaccord complet que présenteraient ces individus chimiques avec la notion actuelle de valence, nous conduisent à les classer à part et à ne pas les considérer comme des composés atomiques ordinaires.

Dans ces conditions on ne saurait expliquer la constitution des hydrates que par des valences secondaires. Mais alors plusieurs problèmes se posent. En particulier nous ne savons pas jusqu'ici quelle loi détermine les différents états d'hydratation. Le sulfate d'aluminium par exemple donne des hydrates à 27, 18, 16, 10 et $6H^2O$ alors que le sulfate de chrome

donne des hydrates à 18, 9 et $3H^2O$. Une constitution chimique semblable ne donne en général pas des hydrates analogues. L'état d'hydratation semble plutôt être en rapport avec la forme cristalline. Ainsi tous les sulfates de la série magnésienne donnent des hydrates à $7H^2O$, qui sont orthorhombiques. Les aluns cristallisent avec $24H^2O$ sous la forme d'octaèdres.

D'autre part, il serait intéressant de savoir, si dans un hydrate les différentes molécules d'eau occupent des positions équivalentes, c'est-à-dire si un hydrate est un corps symétrique ou non. La solution de ce problème nous donnerait peut-être également quelques renseignements sur la question qui est de savoir si un hydrate contient son hydrate inférieur. Est-ce que dans du diborate de sodium décahydraté $B^4O^7Na^2{}_{10}H^2O$ est déjà contenu le diborate de sodium pentahydraté.

On remarque immédiatement l'importance considérable de ces problèmes au point de vue de la déshydratation. Or ce phénomène est un des plus importants de la chimie.

Aussi peut-on dire que peu de phénomènes physico-chimiques ont suscité autant d'intérêt et de travaux que la déshydratation et la tension de vapeur des hydrates. Ces recherches étaient dues autant à des considérations théoriques que pratiques. Quelques savants espéraient trouver dans l'étude de ces phénomènes des fondements pour les lois thermodynamiques, le calcul des chaleurs de réaction, la règle des phases. D'autres cherchaient simplement à déterminer les conditions de la stabilité des hydrates, de l'efflorescence ou de la déliquescence.

E. Wilson (1) constate très judicieusement que les travaux antérieurs à 1875 avaient peu de valeur scientifique, vu les notions très vagues qu'on avait du phénomène.

Vogel (2) fut le premier à observer que le vitriol bleu s'efflore au-dessus de l'acide sulfurique et Watson (3) essaya d'en déterminer la tension de vapeur.

Henri Sainte-Claire Deville, montra par un grand nombre

d'expériences que certains composés gazeux ou volatils portés à une température suffisamment élevée, se résolvent en leurs éléments, mais qu'en général pour une température donnée, cette décomposition n'est que partielle. Il donna à ce phénomène le nom de dissociation. H. Debray (4) expérimenta sur des corps qui donnent en se décomposant un solide et un gaz. Il opérait dans un appareil se composant d'un tube muni d'un manomètre. Le tout était plongé dans un thermostat. Debray décomposa ainsi le carbonate de calcium et en déduisit les lois de la dissociation :

1° La décomposition du CO^3Ca en vase clos à une température déterminée est limitée par une tension maximum de l'acide carbonique dégagé ;

2° Cette tension croît avec la température ;

3° La valeur est indépendante de la proportion de carbonate décomposé.

En déshydratant du phosphate de soude, cet auteur remarqua que le sel a, à une température donnée, une pression constante, indépendante du degré de décomposition pendant une première période. Puis lorsque la décomposition a progressé jusqu'à une certaine limite, on obtient une nouvelle pression inférieure à la première. Cela tient à ce que le phosphate de soude forme deux hydrates. Debray se rendit tout de suite compte de l'intérêt de cette observation au point de vue étude des hydrates, car elle permet d'en fixer le nombre et la composition.

M. G. Wiedmann (5) étudiait les tensions de dissociation des hydrates des sulfates de la série magnésienne en introduisant l'hydrate dans une chambre barométrique chauffée à une température donnée. Cette méthode comporte de sérieuses erreurs par suite de l'air adhérent au sel.

M. A. Naumann (6) ainsi que Precht et Kraut (7) opéraient d'une façon semblable et traitaient le sulfate de cuivre hydr., sulfate de fer hydr. et sulfate de zinc hydr. Ils arrivaient à la conclusion que la tension de dissociation d'un hydrate salin

n'est pas constante. Ces auteurs constataient que la tension s'établit avec une grande lenteur et que lorsqu'on chauffe le sel à une température plus haute et qu'on le ramène ensuite à la température initiale on n'obtient pas la même tension.

Muller-Erzbach (8) mesurait la tension de dissociation en déterminant le rapport des vitesses de déshydratation de deux systèmes placés dans les mêmes conditions. Ce rapport serait égal au rapport des tensions.

Pour deuxième système il prenait l'eau. Il avait alors :

$$\frac{v}{V} = \frac{h}{H}.$$

Cette formule n'est pas exacte, car la vitesse de dissociation est également fonction de l'état physique du corps.

H. Lescœur (9) déterminait les tensions par deux méthodes différentes. Dans la première méthode il plaçait le sel dans un tube entouré d'un manchon chauffant et placé sur une cuve à mercure. Un deuxième tube semi-capillaire passant à l'intérieur du premier, permettait de faire le vide. La différence de niveau du mercure dans le tube et celui d'un baromètre placé à côté donnait la tension à la température donnée. Sa deuxième méthode était celle du point de rosée. Un point du tube dans lequel se trouvait la substance était refroidi jusqu'à ce que la vapeur d'eau précipitait. On mesurait la température, et par l'intermédiaire des tables, on trouvait la tension maximum de vapeur d'eau correspondant à cette température. Il étudia ainsi l'acide iodique, borique, arsénique et oxalique, la baryte, stranianite, etc... et put grâce aux différentes pressions que peuvent présenter les systèmes à une même température, conclure à l'existence des différents hydrates.

B. Roozeboom (10) étudia à fond le système $BaCl^2 - H^2O$ par les solubilités et les tensions de vapeur. Pour la détermination de ces dernières il employait un tube contenant la substance et qui par l'intermédiaire d'un tube en U rempli

de mercure communiquait avec un manomètre. Le tube, ainsi que le tube en U, était plongé dans la vapeur d'un des liquides recommandés par Ramsey (11) pour cet usage et qu'on faisait bouillir sous différentes pressions. Roozeboom obtint ainsi les courbes de tension du système complet $BaCl^2 — H^2O$.

J. L. Andrae (12) étudia également la tension de dissociation par deux méthodes. Dans sa méthode statique, il mesurait la différence de pression de deux systèmes du même sel ayant des teneurs en eau différentes. Dans sa méthode dynamique, il mesurait l'augmentation, respectivement la diminution, de poids de deux systèmes en communication dont le premier avait une teneur en eau inférieure au deuxième.

Il arriva ainsi aux résultats suivants :

1° Les tensions de dissociation de deux quantités de sel avec des teneurs en eau différentes sont égales lorsque cette teneur se trouve pour les deux sels au-dessus ou au-dessous d'une certaine limite ;

2) Les tensions de dissociation de deux quantités de sel avec des teneurs en eau différentes sont différentes lorsque cette teneur se trouve pour l'un des sels au-dessus et pour l'autre au-dessous de cette limite.

Exemple : pour le SO^4Cu ces limites sont :

$$SO^4Cu\ 3H^2O$$
$$SO^4Cu\ 1H^2O$$

En lisant le mémoire d'Andrae, on a l'impression qu'il n'a pas connu la règle des phases qui pourtant a été ennoncée par Gibbs 14 ans auparavant (1877). Néanmoins ses déductions sont parfaitement en accord avec cette loi.

Ce petit aperçu historique des premières études des hydrates résume à peu près les différentes méthodes employées. Ces études ont été abandonnées pendant assez longtemps et ont été reprises ces dernières années, surtout en Amérique par Wilson (1), Mayer-Westbrook (13), Schumb (14), Carpenter-Jette (15), etc...

On est frappé en faisant la bibliographie des nombreux mémoires parus sur les hydrates, par le peu de résultats auxquels ont conduits ces travaux et par les discordances considérables entre les résultats des différents auteurs. Malgré le très grand nombre d'hydrates signalés, ce sont d'ailleurs toujours les mêmes qui font l'objet des mémoires. Pratiquement il s'agit à peu près d'une vingtaine d'hydrates, ce sont :

SO^2Cu	$5H^2O$
	$3H^2O$
	$1H^2O$
SO^4Mg	$7H^2O$
	$6H^2O$
	$5H^2O$
	$4H^2O$
PO^4Na^2H	$12H^2O$
	$7H^2O$
$BaCl^2$	$2H^2O$
	$1H^2O$
SO^4Na^2	$10H^2O$
SO^4Zn	$7H^2O$
	$6H^2O$
$CaCl^2$	$6H^2O$
$SrCl^2$	$6H^2O$
$Ba(OH)^2$	$16H^2O$
	$8H^2O$

Il serait pourtant erroné de croire que ce furent les seuls hydrates étudiés. En réalité, les résultats des études faites sur d'autres hydrates déçurent les chercheurs. Nous avons indiqué plus haut que ces études furent faites presque toujours pour servir d'appui aux lois thermo-dynamiques et chimiques. Or c'étaient précisément les hydrates qui étaient la plupart du temps rebelles à la loi des proportions définies et montraient le plus d'exceptions aux équilibres prévus par la règle des phases.

Il était intéressant d'étudier les causes de ces anomalies et les raisons de l'échec de tant de savants. En réalité, il y en a plusieurs dont la principale est l'erreur qu'ils commettaient

en considérant tous les hydrates comme des corps à proportions définies. Ils admettaient pour un équilibre de déshydratation toujours 2 constituants : le sel anhydre et l'eau ; et 3 phases : la phase vapeur et les 2 états d'hydratation. Il en résultait d'après la règle des phases que la variance du système était 1 et que par suite pour une température donnée, on devait avoir une pression déterminée. Or ceci ne se vérifiait que dans la minorité des cas.

Il faut dire en effet qu'on appelait hydrate tout corps solide et homogène constitué par une substance chimique définie et d'eau. Déjà J. H. van Bemmelen (16) constata qu'on ne distingue pas suffisamment les hydrates stables entre certaines températures de ceux pour lesquels on n'a pas de formule définie et qui sont d'après lui constitués par un mélange de corps de différentes constitutions. Considérons la série des oxydes acides ou basiques. Un certain nombre d'entre eux donnent des hydrates définies comme par exemple les oxydes alcalins ou alcalino-terreux. Mais un très grand nombre comme par exemple SiO^2, TiO, SnO^2, Cr^2O^3, Ni^2O^3, donnent des oxydes à teneur en eau variable que nous appelons aujourd'hui des gels ou hydroxydes amorphes. D'autres encore, par exemple Al^2O^3, ZnO donnent suivant la préparation soit des hydrates définis, soit des gels.

Pendant longtemps on ne se rendit pas compte qu'il s'agissait là de deux catégories entièrement différentes de corps. Or nous avons vu que toutes les études des hydrates tendaient à déterminer la tension de vapeur. Les chercheurs ne pouvaient évidemment arriver à un résultat que lorsqu'ils opéraient sur un hydrate défini. Mais même dans les cas où l'étude portait sur des hydrates définis, les résultats ne concordaient que rarement entre eux et pas toujours avec la règle des phases. Ainsi Precht et Kraut durent comme nous avons vu conclure de leur étude sur les sulfates que pour une température donnée, la tension n'est pas définie.

D'autre part on s'aperçut bien vite que même dans le cas

le plus favorable où l'on était arrivé à établir les tensions de vapeur, la déshydratation n'avait pourtant pratiquement pas lieu comme ces tensions auraient dû permettre de le prévoir.

Ainsi on a par exemple pour MgO. 1HO les tensions suivantes :

Température	Pression (mm. Hg)
20°	7,9
35°	9,2
53°	31,5
92°	234,0

Dans le vide cet hydroxyde devrait donc se déshydrater dès la température ordinaire. Pratiquement il faut cependant chauffer jusqu'à 300° pour que la déshydratation commence.

Pour qu'une étude approfondie des hydrates fût possible, il était donc indispensable qu'une méthode entièrement différente de celles appliquées jusqu'ici jetât quelques clartés sur ce vaste domaine. Quelles étaient les conditions qu'elle devait réaliser. Elle devait d'abord nous permettre de distinguer les hydrates définies des hydrates amorphes contenant une quantité variable d'eau On peut dire que parmi les nombreux hydrates signalés la majorité ne sont que des gels plus ou moins déshydratés suivant leur préparation. Cette méthode devait d'autre part nous montrer comment la déshydratation se passe dans la pratique et nous permettre si possible d'expliquer les différents phénomènes qui se présentent, et la différence avec la théorie.

C'est ce que nous avons essayé de faire.

Bibliographie

1. E. Wilson. — *J. Am. Chem. Soc.*, *43*, 704, 1921.
2. Vogel. — *Schweigger's J.*, *22*, 160, 1818.
3. Watson. — *J. prakt. Chem.*, *14*, 112, 1838.

4. H. Debray. — *C. R.*, LXIV, 603 ; LXVI, 194 ; LXXIX, 890.
5. M. G. Wiedmann. — *Poggendorf. Ann. Jubelband*, 474, 1874.
6. M. A. Naumann. — *Bull. Soc. Chim.*, Berlin, VII, 1595, 1874.
7. H. Precht-K. Kraut. — *Ann. Chim. Pharm.*, CLXXVIII, 129.
8. Muller-Erzbach. — *Poggendorf. Ann.* (II), XXIII, 607 ; XXVI, 409.
9. H. Lescœur. — *Ann. Chim. Phys.* (VI), 378, 1889.
10. B. Roozeboom. — *R. Trav. Chim. Pays-Bas*, VIII, 1, 1889.
11. Ramsey. — *Zeit. phys. Chem.*, 1, 247, 1887.
12. J. L. Andræ. — *Zeit. Phys. Chem.*, VII, 241, 1891.
13. Noyes-Westbrook. — *J. Am. Chem. Soc.*, *43*, 726, 1921.
14. Schumb. — *J. Am. Chem. Soc.*, *45*, 342, 1923.
15. Carpenter-Jette. — *J. Am. Chem. Soc.*, *45*, 578, 1923.
16. J. M. van Bemmelen. — *J. prakt. Chem.*, *26*, 227, 1882.

PREMIÈRE MÉTHODE DE DÉSHYDRATATION

Appareillage

Notre première méthode de déshydratation consistait en principe à chauffer l'hydrate dans le vide et à mesurer la perte d'eau par la lecture de la pression qui s'établissait dans l'appareil.

Cette pression devait rester pratiquement très petite pour deux raisons. D'abord nous voulions rester autant que possible en dessous des tensions de vapeur des hydrates. Ensuite

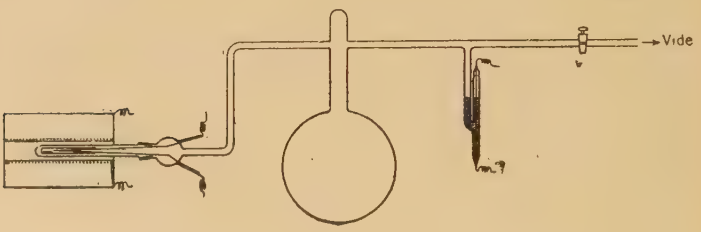

Fig. 1.

comme le manomètre se trouvait toujours à la température ordinaire, il ne fallait pas dépasser la tension de la vapeur d'eau qui à cette température est de 17 mm. à peu près. En réalité il ne fallait même pas dépasser 10 à 12 mm. pour éviter les erreurs dues à l'adsorption des parois de verre qui au-dessus de cette pression devient notable. Pour diminuer l'influence des erreurs expérimentales, on avait d'autre part intérêt à opérer sur une quantité de substance assez grande. Le volume de l'appareil devait donc être aussi grand que

possible. La forme définitive de notre appareil fut la suivante (fig. 1). C'est à peu près celle de l'appareil employé par M. E. Stempfel pour son étude de l'alumine hydratée (1).

Le tube de chauffe en pyrex, d'une longueur de 35 cm. et d'un diamètre intérieur de 20 mm. était relié par un rodage de 25 mm. à un tube de 10 mm. de diamètre intérieur, conduisant à un ballon d'une contenance de 6 litres. Ce ballon était relié d'autre part à un manomètre de 17 mm. de diamètre intérieur et communiquait par un robinet avec l'appareil servant à faire le vide. Le volume de l'appareil fut mesuré en introduisant dans celui-ci une certaine quantité d'eau et en mesurant la pression ainsi réalisée. En appliquant la loi de Mariotte on détermine le volume avec une erreur maximum de 0,2 o/o. Il était de 7 760 cm^3.

Le vide était obtenu en deux étapes. Une pompe à huile à grand débit donnait un vide préliminaire de 1 mm. à peu près. Elle état suivie d'une trompe à vapeur de mercure en verre sibore de Dunoyer, donnant un vide inférieur à 1/10 000e mm. Ce vide était réalisé par cet ensemble en moins de 20 minutes. Il était mesuré par une jauge Mc Leod à quatre branches construction Dunoyer, permettant de mesurer le 1/100 000e de mm.

La lecture de la pression était faite au moyen du manomètre à mercure dont le grand diamètre intérieur évitait toutes les erreurs dues à la capillarité. Un microscope horizontal à vernier, dont l'oculaire était muni d'une graduation, permettait d'apprécier des variations de 0 mm. 03 du niveau de mercure.

La mesure de la température était particulièrement délicate. Nos essais nous ont en effet permis de constater que la température du four n'est nullement celle de la substance comme on l'admet trop souvent. La différence de cette température était encore à 300° de 20 à 25 o/o suivant la vitesse de chauffe. Des mesures expérimentales réalisées dans de

pareilles conditions, sont évidemment dépourvues de toute valeur scientifique.

Pour mesurer la température de la substance aussi exactement que possible, cette substance était, à l'intérieur du tube de chauffe encore une fois renfermée dans un tube en argent dont les parois avaient 1 mm. d'épaisseur. A l'intérieur de ce tube en argent et jusqu'à proximité immédiate de la substance, plongeait un couple thermo-électrique en fil de nichrome. Ce couple était introduit dans l'appareil au delà du rodage par deux petits tubes fermés à la piscéine. La force électro-motrice de ce couple, qui est une fonction presque linéaire de la température, était déterminée pour les températures d'ébullition de l'eau, de la naphtaline, du soufre et le point de fusion du KCl.

Fig. 2.

Comme aux très faibles pressions, la viscosité des gaz est très grande, les tubes qui reliaient le tube de chauffe au manomètre étaient très courts et à grand diamètre, de sorte que la pression du manomètre était bien celle qui correspondait à la température lue au galvanomètre.

Pour éliminer l'erreur personnelle de l'expérimentateur, la pression et la température étaient enregistrées automatiquement. Ceci avait en outre l'avantage de donner une courbe non pas déterminée par des points mais absolument continue. Les moindres discontinuités d'un phénomène qui peuvent facilement échapper à un observateur, sont ainsi fidèlement reproduites par la courbe.

La température étant lue au galvanomètre, son enregistrement ne présentait aucune difficulté. Il fallait arriver également à transformer une variation de pression en variation de force électro-motrice. Pour cela le manomètre qui servait

aux lectures directes était construit de la façon suivante (fig. 2).

Au milieu de la branche fermée du manomètre était tendu un fil de platine de 25/1000e de mm. directement soudé dans le verre des deux extrémités étirées de cette branche. Ce fil constituait la résistance variable R de l'une des branches d'un pont de Wheatstone. La résistance fixe R_2 était constituée par un même fil de platine, tendu dans un tube de verre où l'on avait fait le vide, et placé immédiatement à côté du manomètre. La résistance R_2 et le manomètre étaient

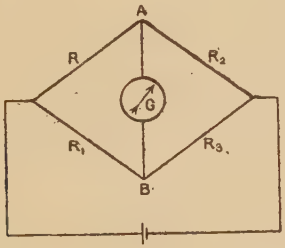

Fig. 3.

en plus enfermés dans une cage de verre. Ce dispositif évitait toute variation du rapport $\frac{R}{R_2}$ dû aux variations de température de ces résistances. Les résistances R_1 et R_3 étaient des résistances variables ordinaires.

Une augmentation de pression diminuait la longueur du fil de platine et par suite sa résistance. Les autres résistances restant fixes, il en résultait une variation du potentiel entre A et B, variation qui était enregistrée par le galvanomètre G.

Pour éviter que le mercure restât collé au fil de platine lors de très faibles variations de pression, ce fil était chauffé par le courant jusqu'à une température voisine du rouge. Au contact du mercure la température était évidemment beaucoup plus basse par suite de la conductivité de ce dernier. Prati-

quement le fil était parcouru par un courant d'à peu près 40 milliampères.

On obtenait ainsi un déplacement de 1 cm. du spot du galvanomètre pour une variation de 1 mm. de pression. La sensibilité pouvait d'ailleurs être réglée à volonté en faisant varier les résistances R_1 et R_3. Le maximum de sensibilité était réalisé lorsque R_3 était égal à R_2.

Les galvanomètres mesurant la température et la pression, était ceux d'un enregistreur Le Chatellier-Saladin. Un rayon lumineux tombant sur le miroir du premier galvanomètre mesurant la pression était renvoyé à travers un prisme, transformant un déplacement horizontal du rayon lumineux en un déplacement dans le plan vertical, sur le miroir du deuxième galvanomètre mesurant la température. Le rayon lumineux renvoyé par ce miroir venait frapper une feuille de papier sensible. Un déplacement horizontal du spot correspondait donc à une variation de température et un déplacement vertical à une variation de pression. La courbe décrite par le spot était donc la courbe de la pression régnant dans l'appareil en fonction de la température c'est-à-dire précisément la courbe que nous cherchions.

Principe de la méthode

Nous avons déjà indiqué qu'*à priori* il fallait distinguer deux sortes d'hydrates : les hydrates à proportion d'eau variables et les hydrates à proportion d'eau définie. Quelles courbes fallait-il s'attendre à obtenir avec notre appareil pour ces hydrates.

Pour les hydrates à proportion d'eau variable, donc non cristallisés et que nous appellerons les hydrates amorphes, la pression qui s'établira dans l'appareil à chaque température dépendra de la concentration en eau de l'hydrate. Si nous admettons qu'on opère dans des conditions idéales, c'est-à-dire avec des couches de substance extrêmement minces, on

aura deux constituants, la substance anhydre et l'eau et deux phases : la phase solide homogène et la phase vapeur, donc la variance du système sera : deux. Lorsque la température et la concentration seront définies, la pression sera par là-même déterminée. La pression qui régnera dans l'appareil sera donc fonction de la température et de la concentration. Mais comme nous procédons par augmentation continue de la température et comme la concentration varie d'une façon continue, il en résultera une augmentation continue de la pression avec la température. La courbe deviendra parallèle à l'axe des températures lorsque le corps sera complètement déshydraté.

Les hydrates à proportion d'eau définie peuvent être obtenus sous la forme cristallisée. Lors de la déshydratation, il y a transformation de l'hydrate A en un hydrate B moins riche en eau avec un départ d'eau. On a donc pour l'équilibre : deux constituants et 3 phases : la phase vapeur, l'hydrate A et l'hydrate B. Il en résulte qu'entre les limites A et B, le système est monovariant $p = f(T)$. Lorsqu'on chauffera l'hydrate la pression augmentera d'une façon continue tant qu'il y aura de l'hydrate A en présence. Lorsque tout l'hydrate A sera transformé en hydrate B, la pression sera p_1 et elle restera constante malgré l'augmentation de la température jusqu'au moment où l'on atteindra la température pour laquelle la tension de l'hydrate B est égale à p_1. A partir de ce moment la pression augmentera de nouveau et on obtiendra un nouveau palier lorsque l'hydrate B sera transformé en un hydrate C et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on ait la substance anhydre. On aura donc une courbe caractérisée par un certain nombre de paliers.

Mais si nous nous arrangeons pour rester en dessous des courbes de tension de vapeur, la déshydratation devra pour n'importe quelle température être complète. Comme cependant il faut considérer que la déshydratation se fait avec une certaine vitesse et que l'augmentation de température est

constante, on pourra tirer de l'inclinaison de la courbe des indications sur la plus ou moins grande solidité avec laquelle les différentes molécules d'eau sont fixées sur le corps anhydre. Pratiquement nous nous efforcerons toujours de réaliser ce cas. La vitesse de chauffe sera sauf indication particulière de 50° par heure.

Bibliographie

1. E. Stempfel. — Thèse : *Contribution à l'étude de quelques hydroxydes métalliques*, Strasbourg U., n° 57.

DÉSHYDRATATION DES HYDROXYDES

Sesquioxyde de chrome hydraté

(Cr^2O^3 hydraté)

L'hydroxyde de chrome a été préparé en le précipitant par l'ammoniaque d'une solution de sulfate. Le précipité était

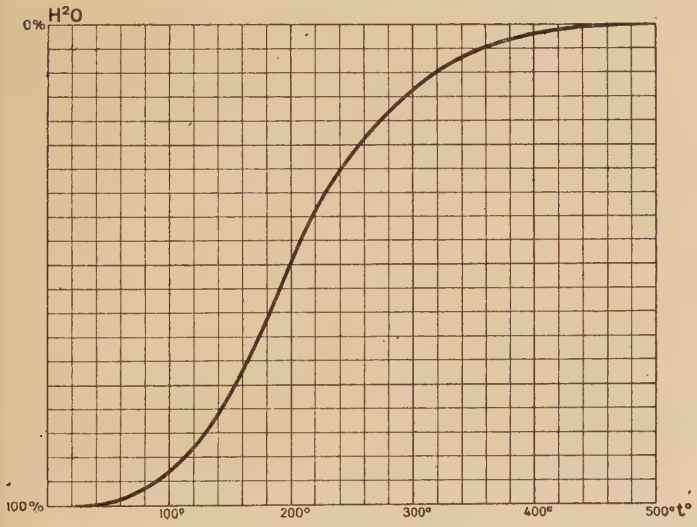

Fig 4.

lavé par décantation puis essoré et lavé sur le filtre jusqu'à ce que le filtrat ne contenait plus trace de SO^4H^2. On séchait ensuite sur de l'acide sulfurique concentré. La teneur en eau du produit baissait lentement et après 3 mois était de 25,98 o/o ce qui correspond à la formule $Cr^2O^3\ 3H^2O$.

Le produit fut alors déshydraté. La courbe de déshydratation était la suivante (fig. 4).

On porte en abscisses les températures et en ordonnées les pressions correspondantes. Ces pressions peuvent être transformées en o/o de l'eau totale, la pression finale correspondant à une teneur en eau de o o/o. On voit que la déshydratation commence dès la température ordinaire et qu'elle n'est terminée que vers 55o°. C'est à cette température que la courbe devient horizontale c'est-à-dire que toute l'eau est partie. Entre ces deux températures la courbe est tout à fait continue. C'est la courbe caractéristique des hydrates amorphes. Quoique l'analyse de notre hydrate nous donnât la formule $Cr^2O^3 3H^2O$, c'était un hydrate à proportion d'eau variable, un gel séché jusqu'au moment où il contenait 26 o/o d'eau. Nous n'avons donc pas le droit de lui attribuer la formule $Cr^2O^3\,3H^2O$, qui semblerait indiquer qu'il s'agit d'un hydrate défini. Il résulte de l'allure de notre courbe que l'on n'obtient pas un hydrate de Cr^2O^3 en précipitant le sulfate de chrome par l'ammoniaque.

Sesquioxyde de bismuth hydraté
(Bi^2O^3 hydraté).

On attribue à l'hydroxyde de bismuth généralement la formule $Bi(OH)^3$. Les opinions sur la déshydratation de ce corps sont extrêmement divergentes.

M. P. Muir et ses collaborateurs prétendent que toute l'eau part à 100°. D'après W. T. Schaller, l'hydrate n'est décomposé qu'au rouge. Selon T. Carnelley et J. Walker (1) l'eau part d'une façon assez continue entre la température ordinaire et 600°. Ces auteurs préparèrent $Bi(OH)^3$ en précipitant à froid une solution de $(NO^3)^3Bi$ par l'ammoniaque. Ils chauffèrent le produit de 10 en 10° à température constante jusqu'à 775° et pesaient chaque fois la substance. Ils obtenaient ainsi la courbe suivante (fig. 5).

On porte en abscisses les températures et en ordonnées les pertes en poids. La cassure de la courbe, quoique ne correspondant à rien de précis fut attribuée à $Bi^2O^3\,1\,H^2O$.

Nous avons préparé l'hydroxyde de bismuth par le même procédé et lavé le précipité par l'eau, une solution de carbonate de sodium, puis de nouveau par l'eau comme l'indiquent ces auteurs. Le produit sec à l'air donnait par calcination une perte de 12,3 o/o ce qui correspond à la formule Bi^2O^3 3,63 H^2O. o g. 862 de ce corps furent placés dans notre

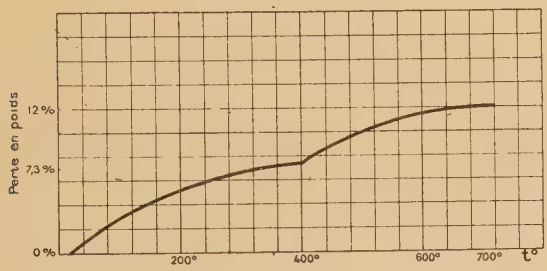

Fig. 5.

appareil et déshydratés. On obtint une pression finale de 4 mm. 4. Mais ce gaz n'était pas absorbable par P^2O^5. Ce n'était donc pas de l'eau.

Un échantillon de la substance placé dans le vide montra qu'on a une perte de 2 o/o en poids lorsqu'on fait le vide. Ces 2 o/o sont de l'eau. Les 4 mm. 4 de pression correspondaient donc à 12,3 — 2 = 10,3 o/o de o g. 862 soit o g. 089. Le volume de l'appareil étant 7 760 cm^3 le gaz avait un poids moléculaire moyen de 44,3. Ce gaz a été reconnu comme étant un mélange de NO^2 et O^2 dans la proportion de $4NO^2/O^2$ (poids moléculaire moyen 43,2 ; la différence est due à la loi de Mariotte et à l'attaque du mercure du manomètre).

La composition du corps initial était donc :

87,7 o/o	Bi^2O^3
10,3 o/o	N^2O^5
2,0 o/o	H^2O

Ce qui donne la formule :

$$(Bi^2O^3)^2N^2O^5.H^2O$$

(Bi^2O^3 88 o/o ; N^2O^5 10,2 o/o ; H^2O 1,7 o/o)

La courbe de décomposition pression-température de ce corps avait tout à fait la même allure que la courbe obtenue par Carnelley-Walker. Ces auteurs avaient pris le nitrate basique de bismuth pour de l'hydroxyde.

Restait à expliquer la cassure de la courbe. Comme l'eau s'en va dans la première période, cette cassure correspond aussi bien dans leur cas que dans le nôtre à un départ de 5o o/o du N^2O^5 total contenu dans la substance. Nous devons donc admettre l'existence du sel basique $(Bi^2O^3)^4N^2O^5$.

La décomposition se fait donc de la façon suivante :

1^0 $(Bi^2O^3)^2N^2O^5.1H^2O = (Bi^2O^3)^2N^2O^5 + H^2O$ (en faisant le vide) ;

2^0 $2(Bi^2O^3)^2N^2O^5 = (Bi^2O^3)^4N^2O^5 + 2NO^2 + 1/2O^2$ (jusqu'à $45o^0$) ;

3^0 $(Bi^2O^3)^4N^2O^5 = 4Bi^2O^3 + 2NO^2 + 1/2O^2$ (entre $45o^0$ et $65o^0$).

Nous avons essayé de préparer l'hydroxyde de bismuth par toutes les méthodes signalées et en particulier en dissolvant le nitrate de bismuth avant la précipitation dans un mélange d'eau et de glycérine. Dans tous les cas, nous avons obtenu des sels basiques. L'existence de cet hydroxyde est donc très contestable.

Sesquioxyde de bore hydraté.

(B^2O^3 hydraté).

A l'état solide et libre on ne connaît que les acides boriques suivants :

Acide orthoborique H^3BO^3 soit $B^2O^33H^2O$.
Acide métaborique HBO^2 soit $B^2O^3H^2O$.
Acide diborique $H^2B^4O^7$ soit $(B^2O^3)^2H^2O$.

D'après H. Holt (2) cependant il n'est pas certain qu'il existe un acide contenant moins d'eau que l'acide métaborique.

L'acide orthoborique qui servit à nos essais était bien cristallisé sous la forme d'écailles hexagonales, blanches, souples, translucides, d'un aspect faiblement nacré et au toucher onctueux.

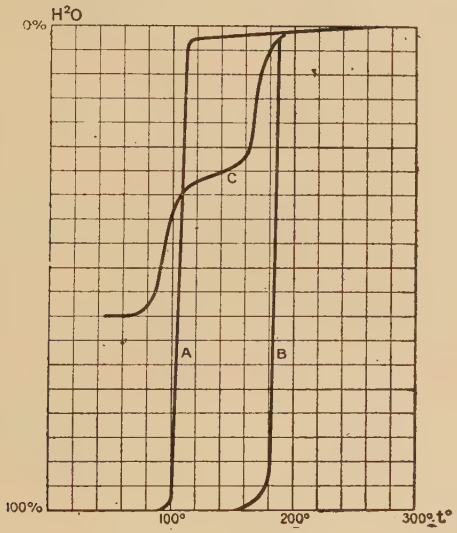

Fig. 6.

L'analyse donna les résultats suivants :

	B^2O^3	H^2O (diff.)
Théorique.	56,38	43,62
Trouvé.	56,4	43,6
Rapp. mol.	1	3

0 g. 209 de B^2O^3 $3H^2O$ furent déshydratés. La pression finale était de 10 mm. 7.

La courbe de déshydratation obtenue (courbe A, fig. 6) se compose de trois branches. Une partie horizontale va jus-

qu'à 90° indiquant que l'acide orthoborique n'est pas décomposé. Puis à 100° la décomposition devient explosive et va jusqu'à 95 o/o de l'eau totale. Il se forme B^2O^3 qui garde un peu d'eau d'adsorption qui fournit la troisième branche. Toute l'eau est partie à 250°. Seule cette troisième partie de la courbe est réversible. Lors de la déshydratation une partie de l'acide orthoborique sublime dans les parties froides de l'appareil. Cette quantité de B^2O^3 $3H^2O$ fut titrée et déduite de la quantité primitive de l'acide borique pour le calcul des o/o de l'eau dégagée.

Quelle est l'explication de cette courbe. Le corps cristallisé oppose à la déshydratation et par suite à l'établissement de la tension de vapeur d'eau une force de cohésion cristalline plus ou moins grande. Tant que la tension à l'intérieur du cristal est plus petite que cette cohésion, la déshydratation ne peut avoir lieu. Il y a retard à l'établissement de l'équilibre. A une certaine température critique alors (dans notre cas 100°) la tension devient supérieure à la cohésion et la déshydratation a lieu.

Mais comme à cette température la tension de vapeur d'eau de l'acide orthoborique est beaucoup plus grande que les 10 mm. que nous nous sommes fixé pour limite d'expérience, il résulte que dans notre cas la décomposition devient tout de suite totale. Il ne reste fixé sur B^2O^3 qu'une petite quantité d'eau d'adsorption qui s'en va d'une façon continue et réversible avec l'augmentation de la température.

La partie horizontale de la courbe entre 20° et 90° est reliée à la partie verticale par une partie courbe qui s'étend sur 10°. Cette partie courbe est due à l'induction du phénomène de la déshydratation. Quoique celle-ci soit dans notre cas en réalité explosive, elle demande pourtant une certaine période d'induction. Il en résulte que la température critique de la déshydratation peut suivant les vitesses de chauffe varier de quelques degrés.

Nous avons préparé l'acide métaborique B^2O^3 $1H^2O$ par la

déshydratation dans un courant de vapeur d'eau à 135° de l'acide orthoborique.

Le produit analysé donna les résultats suivants :

	B^2O^3	H^2O (diff.)
Théorie	79,5	20,5
Trouvé.	79,45	20,55
Rapp. mol.	1	1

0 g. 314 d'acide métaborique furent déshydratés. La pression finale était de 6 mm. 4.

La courbe de déshydratation de ce produit est la courbe B (fig. 6). Elle est en principe analogue à la courbe A. La température critique de déshydratation pour l'acide métaborique est naturellement plus haute que pour l'acide orthoborique. La différence essentielle entre les deux courbes réside dans la période d'induction. Quoique correspondant à une même quantité absolue d'eau, elle s'étend pourtant sur une différence de température plus grande que pour l'acide orthoborique.

Ceci est dû au fait que par suite de sa préparation par déshydratation, l'acide métaborique n'avait pas une forme cristalline propre, mais avait gardé la forme cristalline extérieure de l'acide orthoborique. La troisième partie de la courbe est une courbe d'adsorption. Il résulte des courbes de déshydratation de l'acide orthoborique et de l'acide métaborique que ces acides se décomposent brusquement lorsqu'on les chauffe et que cette décomposition est totale. Un peu d'eau d'adsorption reste seulement fixée sur le corps anhydre. Ces acides sont donc des hydrates parfaits.

Réhydratation

La réhydratation de B^2O^3 est assez discutée. D'après Meyers (3) lorsqu'on met B^2O^3 au contact de l'eau, il ne s'y dissout pas immédiatement. Lorsqu'on le laisse séjourner au

contact de l'air humide, il s'hydrate pour donner de l'acide métaborique, hydratation qui a lieu avec une vitesse beaucoup plus grande que la suivante qui conduit à l'acide orthoborique.

L. Kahlenberg et O. Schreiner (4) par contre, constatent que l'eau transforme immédiatement l'acide métaborique en acide orthoborique. Après avoir déshydraté l'acide orthoborique nous avons laissé revenir l'appareil à la température ordinaire. A ce moment 60 o/o de l'eau totale étaient réabsorbés. Nous avons recommencé à chauffer. La courbe obtenue est la courbe C (fig. 6).

Elle montre que l'eau était fixée en quantités égales sous deux formes sur B^2O^3. Ces formes sont $B^2O^3\ 3H^2O$ et $B^2O^3\ 1H^2O$. Il ne s'était formé aucun autre hydrate inférieur ou intermédiaire. Il est intéressant à noter que ces deux hydrates fraîchement formés se déshydrataient un peu plus facilement que les acides boriques primitifs des courbes A et B. On est tenté d'admettre que les hydrates se stabilisent en vieillissant.

Hydroxyde de glucinium.

($BeO.1H^2O$).

$Be(OH)^2$ fut préparé de la façon suivante : dans une solution de sulfate de glucinium on fait arriver une solution de potasse jusqu'à ce que le précipité formé soit de nouveau dissout. On fait alors bouillir la solution. Il se dépose de petits cristaux qui sont lavés en absence d'air et séchés. Ils correspondent à la formule $Be(OH)^2$.

0 g. 1525 de ce produit furent déshydratés, la pression finale fut de 8 mm. 0. La courbure obtenue est la courbe (fig. 7).

Jusqu'à 190° il n'y a pas de perte d'eau. Puis entre 190° et 200° il y a une petite période d'induction et à 200° la décomposition est très rapide et va jusqu'à 80 o/o de l'eau totale. Le reste de l'eau s'en va d'une façon continue entre 220°

et 700°. Cette eau est fixée par adsorption. Cette partie de la courbe n'est pourtant pas réversible. Lorsqu'on arrête l'expérience, par exemple à 315° où il reste 11 o/o de l'eau sur le corps et qu'on laisse refroidir le système on obtient une courbe d'adsorption réversible (en pointillé) qui reste au-dessus de la courbe de déshydratation. Pour chaque température maximum à laquelle la substance était chauffée, on

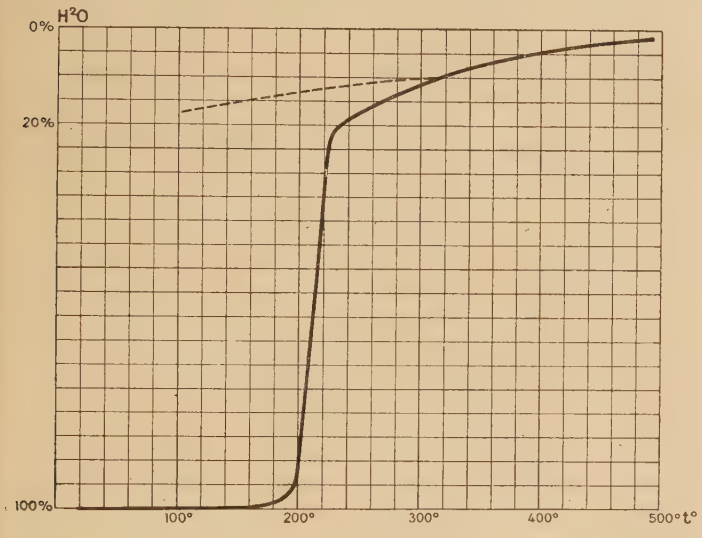

Fig. 7.

obtient une courbe d'adsorption qui montre que plus cette température a été élevée moins l'adsorption pour une température donnée est grande. Ceci ne saurait être expliqué que par un changement de l'état physique du corps par polymérisation. Lorsqu'on chauffe l'oxyde de glucinium celui-ci se polymérise et son état de polymérisation est d'autant plus avancé que la température a été plus haute. Il en résulte que l'hydroxyde de glucinium une fois déshydraté ne peut plus être reformé. C'est en effet ce qui arrive. Lorsqu'on met l'oxyde obtenu par déshydratation dans une atmosphère de vapeur

d'eau, il reprend de l'eau. Mais c'est seulement de l'eau d'adsorption dont la plus grande quantité s'en va déjà lorsqu'on fait le vide.

Hydroxydes de cadmium et de zinc.

(CdO.1H²O et ZnO.1H²O).

$Zn(OH)^2$ et $Cd(OH)^2$ sont préparés en laissant tomber dans une solution de potasse une solution de sulfate correspon-

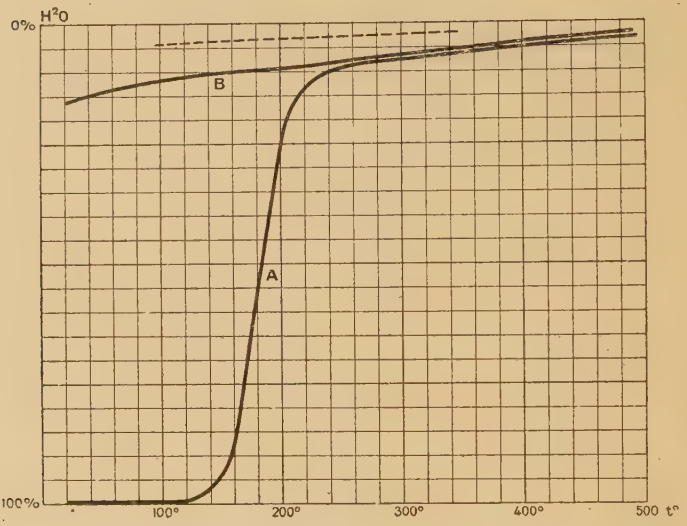

Fig. 8.

dant jusqu'au moment où le précipité ne se dissout plus que difficilement. On agite alors et on frotte les parois du bécher avec une baguette de verre. Après quelque temps un précipité très fin se dépose. On lave plusieurs fois par décantation, puis on filtre, lave et sèche à basse température (30 à 35°). On obtient $Zn(OH)^2$ et $Cd(OH)^2$.

0 g. 568 d'hydroxyde de cadmium furent déshydratés et

donnèrent une pression finale de 9 mm. 1. La courbe de déshydratation est la courbe A (fig. 8).

L'hydroxyde de cadmium est stable jusqu'à 120°. Puis il y a une période d'induction et la déshydratation est rapide à partir de 160°.

Elle va jusqu'à une perte de 88 o/o de l'eau totale. Le reste de l'eau reste fixé sous la forme d'eau d'adsorption et part d'une façon continue jusqu'à 600°. En même temps il y a polymérisation de CdO.

La courbe d'adsorption du produit complètement déshydratée est marquée en pointillé.

L'hydroxyde de zinc : $Zn(OH)^2$ n'est déjà plus stable à 50°. Dans le vide on obtient dès 20° : ZnO 0,16 H^2O dont l'eau est fixée par adsorption. Lorsqu'on chauffe on obtient alors la courbe B. La déshydratation est terminée vers 550°. Il y a en même temps polymérisation. Le corps une fois déshydraté ne peut donc pas reprendre de l'eau pour donner $Zn(OH)^2$.

Hydroxyde de magnésium.

($MgO\ 1H^2O$).

L'hydroxyde de magnésium cristallisé existe dans la nature sous le nom de brucite. Nous l'avons préparé artificiellement en ajoutant à une solution de chlorure de magnésium : $MgCl^2.6H^2O$ une grande quantité de potasse. On chauffe jusqu'à ce que la solution devienne limpide. On laisse refroidir et dissout la masse solide dans l'eau. Le précipité qui se dépose est lavé et séché. Il correspond à la formule $Mg(OH)^2$.

La déshydratation de 0 g. 225 de ce corps donna une pression finale de 8 mm. 7. La courbe obtenue est la courbe A (fig. 9).

La déshydratation commence à 300° et est assez rapide. Elle va jusqu'à la perte de 90 o/o de l'eau totale. Le reste de l'eau part d'une façon continue entre 360° et 700°.

Nous avons également déshydraté o g. 267 d'un échantillon très pur de brucite naturelle. La pression finale fut de 9 mm. 7. On a ainsi obtenu la courbe B (fig. 9).

Il ressort des courbes A et B qu'une brucite artificielle

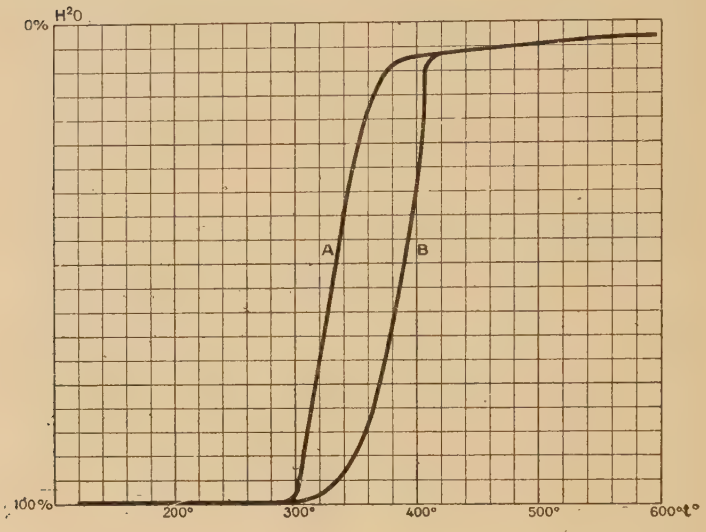

Fig. 9.

fraîchement préparée se déshydrate plus facilement qu'une brucite naturelle. Ce phénomène que nous avons déjà constaté pour les acides boriques paraît donc être général.

Bibliographie

1. T. Carnelley et J. Walker. — *J. Chem. Soc.*, *53*, 59, 1888.
2. H. Holt. — *Mém. Manchester Lit. Phil. Soc.*, *55*, 10, 1911.
3. Myers. — *J. Chem. Soc.*, *111*, 178, 1917.
4. Kahlenberg-Schreiner. — *Zeit. phys. Chem.*, *20*, 547, 1869.

DÉSHYDRATATION DES BORATES ALCALINS

Monoborates de sodium.

$B^2O^3.Na^2O.4H^2O.$

Nous avons préparé le monoborate de sodium : $B^2O^3.Na^2O.4H^2O$ d'après la méthode de R. Bénédict en évaporant une solution de borax avec un excès de soude jusqu'à consistance sirupeuse et en laissant cristalliser. Les cristaux sont soigneusement débarrassés du liquide adhérent et séchés. L'analyse donnait la formule $B^2O^3.Na^2O.4,1H^2O$.

La déshydratation de ce corps donnait la courbe de la figure 10. Un peu d'humidité encore adhérent à la substance part dès la température ordinaire. Puis l'hydrate est stable par suite de la cohésion cristalline jusqu'au-dessus de 110°. Après une petite période d'induction la déshydratation se fait à 120° et va jusqu'au départ de 50 o/o de l'eau totale. On a en ce moment $B^2O^3.Na^2O\ 2H^2O$. Ces $2H^2O$ s'en vont d'une façon lente et continue entre 130 et 350°. Ils n'ont donc pas les qualités de l'eau d'hydratation.

H. Menzel (1) étudia la déshydratation isotherme au-dessus de P^2O^5 et H^2SO^4 conc. des monoborates de sodium et trouva qu'on s'approche dans ces conditions $B^2O^3.Na^2O.2H^2O$. L'examen radiographique d'après la méthode Debye-Scherrer montra qu'il y a peu de différence entre la structure cristalline de $B^2O^3.Na^2O.8H^2O$ et $B^2O^3.Na^2O.4H^2O$.

$B^2O^3.Na^2O.2H^2O$ donne une image peu nette mais semblable à celle de $B^2O^3.Na^2O.4H^2O$. Par contre la différence entre $B^2O^3.Na^2O.2H^2O$ et $B^2O^3.Na^2O$ est très grande.

Ces considérations confirment notre point de vue selon

lequel les deux dernières molécules d'eau jouent un rôle complètement différent des autres et doivent entrer dans la constitution intime de la molécule de borate. Le sel $B^2O^3.Na^2O.4H^2O$ ne contient que deux molécules d'eau d'hydratation et doit par conséquent s'écrire :

$$(B^2O^3.Na^2O.2H^2O)\,2H^2O.$$

Les monoborates proviennent donc d'un acide $B^2O^3.3H^2O$ soit BO^3H^3 ce qui est la formule de l'acide orthoborique. Ce

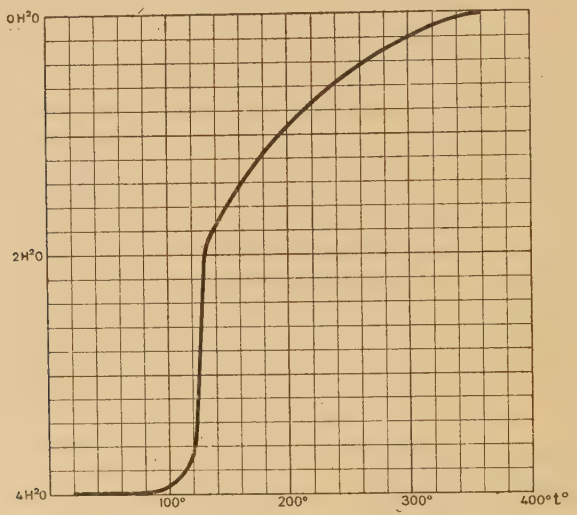

Fig. 10.

ne sont donc pas des métaborates comme on l'admettait jusqu'ici mais les sels diacides de l'acide orthoborique.

$$B^2O^3.Na^2O.5H^2O.$$

Atterberg (2) trouva des cristaux prismatiques des deux hydrates $B^2O^3.Na^2O.4,5H^2O$ et $B^2O^3.Na^2O.5,5H^2O$. En essayant de reproduire ces sels nous avons pu préparer un sel donnant par analyse la constitution $B^2O^3.Na^2O.5H^2O$. La courbe de déshydratation de ce corps nous a cependant mon-

tré que 20 o/o de l'eau étaient fixés extérieurement sur le sel sous forme d'humidité et qu'il s'agissait de $B^2O^3.Na^2O.4H^2O$ auquel adhérait de l'eau mère de la solution dont il avait cristallisé. Nous supposons qu'il en était de même pour les hydrates signalés par Atterberg. Dukelski (3) arrive d'ailleurs à la même conclusion dans une étude sur les phases solides, stables à 30° du système $B^2O^3. — Na^2O — H^2O$.

Diborates de sodium.

$(B^2O^3.)^2Na^2O.10H^2O$.

Le diborate de sodium décahydraté $(B^2O^3)^2Na^2O.10H^2O$, communément appelé borax se trouve abondamment dans la nature. Il est répandu sur tout le globe. On le trouve en quantités appréciables en Russie, Sibérie, aux Indes, à Ceylan, au Pérou, en Californie, etc... C'est un sel blanc qui cristallise au dessous de 62° en prismes monocliniques. Entre 62 et 125° on obtient par contre le diborate de sodium pentahydraté $(B^2O^3)^2Na^2O.5H^2O$ désigné erronément par borax octaédrique. Il cristallise en réalité sous forme de rhomboèdres hexagonaux. Il s'hydrate à l'air pour donner le borax décahydraté en devenant opaque.

Atterberg trouve que lorsqu'on chauffe le sel décahydraté à 80° il perd 4/5e de son eau. A 100° il continue à perdre de l'eau et à 200° il est complètement déshydraté.

Menzel déshydrate le sel décahydraté d'une façon isotherme au-dessus de P^2O^5 et H^2SO^4 concentré et trouve qu'on s'approche ainsi du sel trihydraté. Il confère à ces $3H^2O$ un rôle constitutif. L'examen radiographique montre que le sel pentahydraté obtenu par déshydratation et le même sel obtenu par cristallisation ne sont pas identiques.

Pour nos essais nous avons recristallisé du borax, puis le sel a été analysé.

Analyse :

	Na^2O	B^2O^3	H^2O (diff.)
Théorique . . .	16,25	36,52	47,23 o/o
Trouvé	16,24	36,49	47,27 o/o
Rapp. mol. . .	1	2	10

Les essais faits avec ce sel ont donné la courbe A (fig. 11) o g. 174 du sel furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 10 mm.

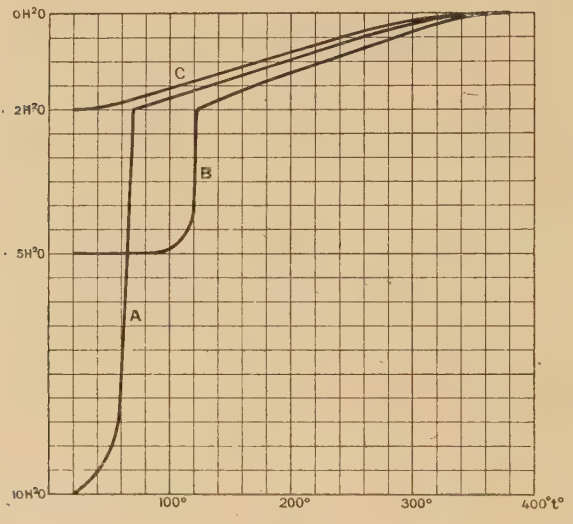

Fig. 11.

La courbe se compose de trois parties nettement différentes. Une première partie entre 20 et 60° correspond à la période d'induction de la déshydratation. Puis à 60° il y a brusquement décomposition de l'hydrate, décomposition qui est presque explosive et va jusqu'à 80 o/o de l'eau totale contenue dans le sel. Ensuite une troisième partie, très inclinée sur l'horizontale, indique que le reste de l'eau part d'une façon continue. Ces derniers 20 o/o ($2H^2O$) ne s'en vont que très difficilement et doivent par suite être liés au sel plus for-

tement que les autres 80 o/o ($8H^2O$), qui seuls se comportent comme de l'eau d'hydratation. La déshydratation n'est complète que vers 400°. Il en résulte que deux molécules d'eau entrent dans la constitution du sel. La formule du borax est par suite $[(B^2O^3)^2Na^2O\ 2H^2O]\ 8H^2O$

$$(B^2O^3)^2Na^2O\ 5H^2O.$$

Nos essais de déshydratation du diborate de sodium pentahydraté devaient confirmer ces vues. Nous avons fait cristalliser à chaud le sel d'une solution concentrée.

L'analyse de l'échantillon a donné les résultats suivants :

	Na^2O	B^2O^3	H^2O (diff.)
Théorique . . .	21,28	47,80	30,92 o/o
Trouvé	21,40	47,95	30,65 o/o
Rapp. mol. . .	1	2	4,98

Les essais ont donné la courbe B (fig. 11), 0 g. 170 du sel furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 6 mm. 4. On distingue trois parties différentes de la courbe. Une partie horizontale est suivie d'un départ très lent de la décomposition qui devient explosive à 120°, et va jusqu'à la perte de 60 o/o de l'eau totale. Les 40 o/o qui restent, partent lentement d'une façon continue et le sel est déshydraté à 400°. Il en résulte que $3H^2O$ (60 o/o) seulement sont de l'eau d'hydratation. Les autres 40 o/o ($2H^2O$) sont de l'eau de constitution.

$$(B^2O^3)^2Na^2O\ 2H^2O.$$

Pour vérifier ces résultats nous avons préparé le diborate de sodium dihydraté en déshydratant à 140° du borax dans un courant de vapeur d'eau. La courbe de déshydratation de ce corps (courbe C, fig. 11) montre nettement que l'eau de cette substance part d'une façon continue et ne saurait par suite être considérée comme étant de l'eau d'hydratation, Elle entre dans la constitution de la molécule dont elle ne se sépare que très difficilement entre 150 et 400°.

$$(B^2O^3)^2Na^2O\ 4H^2O.$$

E. Schweizer (4) signala en 1850 un diborate de sodium tétrahydraté qu'il avait obtenu en évaporant une solution de borax à 90° sur le bain-marie. C'était une masse amorphe avec 26,6 o/o d'eau correspondant à la formule :

$$(B^2O^3)^2Na^2O\ 4H^2O$$

Il y a toutes raisons de croire que ce sel était du diborate pentahydrate légèrement déshydraté et non une espèce chimique.

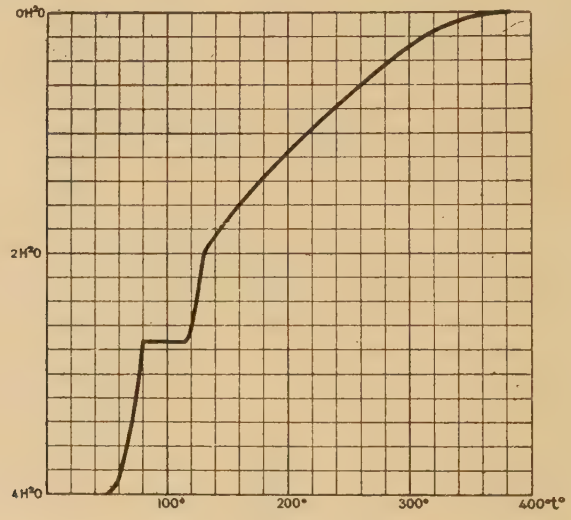

Fig. 12.

Récemment on a trouvé au Kern-County en Californie des cristaux d'un borate donnant par analyse la formule $(B^2O^3)^2Na^2O\ 4H^2O$. Ce sont des cristaux orthorhombiques qui d'après H. S. Gale (5) sont probablement optiquement négatifs. La densité D est égale à 1,953 et la dureté est à peu près égale à 3. Lorsqu'on les chauffe, les cristaux se boursouflent, puis fondent pour donner un liquide clair. D'après le même auteur, les cristaux ne perdent à 110° pas encore la moitié de leur eau et à 200° à peu près les trois quarts.

Ce minerai appelé kernite (1) a donné les résultats d'analyse suivants :

	Na^2O	B^2O^3	H^2O (diff.)
Théorique. . . .	22,66	51,02	26,32 o/o
Trouvé . . .	22,53	51,5	25,97 o/o
Rapp. mol. . . .	1	2,03	4

La déshydratation dans le vide donna la courbe de la figure 12.

Elle se compose de cinq parties. Une première partie horizontale indique que l'hydrate est stable en dessous de 60°. Puis 32 o/o de l'eau totale partent brusquement. Un deuxième palier nous conduit jusqu'à 116°, ou 18 o/o de l'eau totale primitive s'en vont. Les 50 o/o restant, soit $2H^2O$ ne partent que bien plus difficilement et la déshydratation n'est terminée qu'au-dessus de 400°.

Il résulte de l'allure de la courbe que les 32 o/o et les 18 o/o de l'eau totale doivent être de l'eau de cristallisation, tandis que les 50 o/o qui partent d'une façon continue sont fixés différemment. Le sel ne saurait donc être considéré comme étant un diborate de sodium tétrahydraté. Les deux départs brusques de l'eau indiquent que nous sommes en présence d'un mélange de deux hydrates.

Remarquons tout d'abord que le premier des deux départs a lieu à 60°, ce qui correspond à la température de déshydratation commençante du diborate de sodium décahydraté et le deuxième départ à 116° ce qui correspond à celui de diborate pentahydraté.

32 o/o de l'eau totale partent à 60°. Si nous considérons qu'à cette température $(B^2O^3)^2Na^2O\ 10H^2O$ perd 80 o/o de son eau nous déduirons que $\frac{32 \times 100}{80}$ soit 40 o/o de l'eau totale proviennent de $(B^2O^3)^2Na^2O\ 10H^2O$.

(1) Nous devons un échantillon de ce minerai à l'amabilité de M. Massenet, directeur de la *Société d'études* pour la fabrication et l'emploi *des engrais chimiques*.

18 o/o de l'eau partent à 116°. A cette température $(B^2O^3)^2Na^2O\ 5H^2O$ perd 60 o/o de son eau. Il en résulte que $\frac{18 \times 100}{60}$ soit 30 o/o de l'eau proviennent de $(B^2O^3)^2Na^2O\ 5H^2O$.

Les 50 o/o de l'eau qui restent partent comme l'eau $(B^2O^3)^2Na^2O\ 2H^2O$. De ces 50 o/o il y a 8 o/o (40 — 32) qui appartiennent à la constitution de $(B^2O^3)^2Na^2O\ 10H^2O$ et 12 o/o (30 — 18) qui proviennent de $(B^2O^3)^2Na^2O\ 5H^2O$.

Nous avons donc un excédent de 50 — (12 + 8) = 30 o/o qui doivent provenir de $(B^2O^3)^2Na^2O\ 2H^2O$.

L'eau de la kernite provient donc pour :

40 o/o de $(B^2O^3)^2Na^2O\ 10H^2O$
30 o/o de $(B^2O^3)^2Na^2O\ 5H^2O$
30 o/o de $(B^2O^3)^2Na^2O\ 2H^2O$

Si nous comptons sur un total de $100H^2O$ nous avons donc :

$4(B^2O^3)^2Na^2O\ 10H^2O$
$6(B^2O^3)^2Na^2O\ 5H^2O$
$15(B^2O^3)^2Na^2O\ 2H^2O$

La somme est bien :

$$25(B^2O^3)^2\ 25(Na^2O)\ 100H^2O$$

soit :

$$(B^2O^3)^2\quad (Na^2O)\quad 4H^2O$$

Un mélange de ces trois hydrates dans ces proportions fut déshydraté et reproduisit bien la courbe de déshydratation de la kernite.

Il est tout à fait remarquable que nous ayons ici en présence sous une forme apparemment stable, trois états d'hydratation dans le même sel. Mais ce qui est encore bien plus étonnant, c'est que le mélange de ces trois hydrates ait formé un cristal tout à fait homogène et transparent et que les proportions dans lesquelles se trouvent mélangés les trois hydrates, soient des proportions simples.

Diborate de potassium.

$(B^2O^3)^2K^2O\ 4H^2O$.

Menzel déshydrata le diborate de potassium octahydraté d'une façon isotherme au-dessus de P^2O^5 et H^2SO^4 concentré et trouva qu'il y a une molécule d'eau de constitution. Pour nos essais nous avons fait recristalliser le diborate de potassium et le sel analysé a donné les résultats suivants :

	K^2O	B^2O^3	H^2O (diff.)
	—	—	—
Théorique. . . .	30,80	45,65	23,55 o/o
Trouvé.	30,87	45,59	23,54 o/o
Rapp. mol. . . .	1	1,98	4

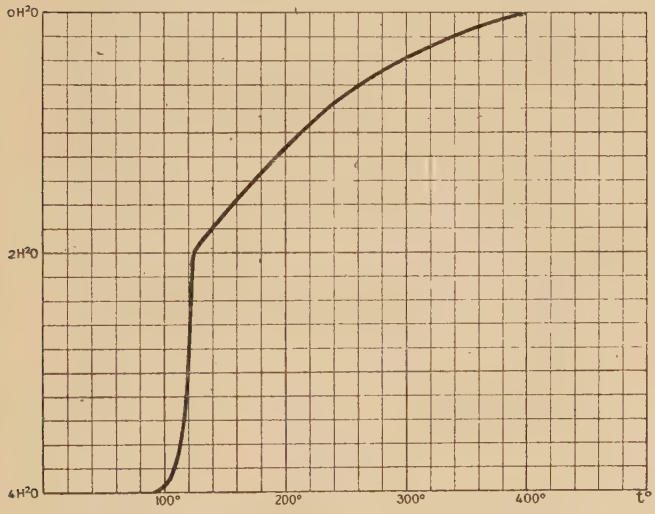

Fig. 13.

0 g. 214 du sel furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 6 mm. 2. La courbe obtenue (fig. 13) montra que le sel est stable par suite de la cohésion cristalline jusqu'à 100°. Puis il y a déshydratation brusque qui va jusqu'à la perte de 50 o/o de l'eau totale. Les deux dernières molécules d'eau partent d'une façon continue jusqu'à 400°. C'est par suite de l'eau de constitution.

Diborate de césium.

$(B^2O^3)^2\ Cs^2O\ 5H^2O$.

Le diborate de césium, aimablement mis à notre disposition par M. L. Andrès, cristallise avec cinq molécules d'eau. 0 g. 2885 de ce sel furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 6 mm. 3. La courbe obtenue est représentée par

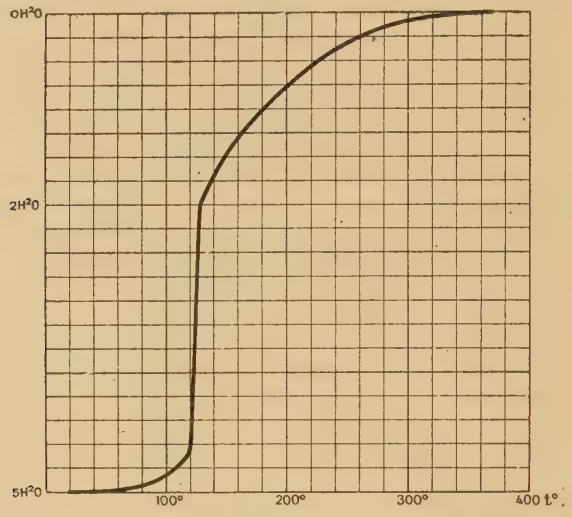

Fig. 14.

la figure 14. Une partie horizontale va jusqu'à 70°. Puis il y a perte de 60 o/o de l'eau totale, donc de trois molécules d'eau. Les deux autres molécules d'eau partent de nouveau suivant une courbe continue jusqu'à 400° et doivent être considérées comme étant de l'eau de constitution.

Les diborates contiennent donc tous deux molécules d'eau de constitution et doivent être écrits sous la forme :

$$[(B^2O^3)^2M^2O.2H^2O)]\ nH^2O.$$

Ils proviennent donc tous d'un acide de formule $(B^2O^3)^2 3H^2O$.

Pentaborates

Pentaborate de sodium.

$(B^2O^3)^5Na^2O\ 10H^2O$.

Le pentaborate de sodium décahydraté s'obtient assez difficilement dans les solutions contenant un peu plus d'alcali que ne le demande le rapport de 1 à 5. Ceci provient de la solu-

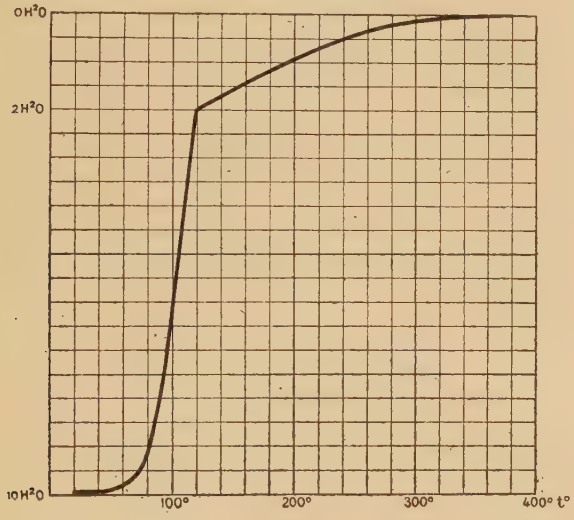

Fig. 15.

bilité relativement faible de l'acide borique et du borax par rapport à celle du pentaborate de sodium qui est assez grande.

D'après Rosenheim, le sel perd lorsqu'on le sèche dans un courant d'azote à 100° sept molécules d'eau. D'après Atterberg on a 80° perte rapide de six molécules d'eau.

D'après Menzel on trouve lors de la déshydratation isotherme à température ordinaire au-dessus de P^2O^5 et H^2SO^4 que deux molécules d'eau s'en vont seulement. Il attribue

donc aux huit autres molécules d'eau une valeur constitutive.

Pour nos essais nous avons préparé le pentaborate de sodium décahydraté, qui par analyse donna les résultats suivants :

	Na^2O	B^2O^3	H^2O (diff.)
	—	—	—
Théorique. . . .	10,47	59,12	40,41 o/o
Trouvé.	10,57	59,23	30,20 o/o
Rapp. mol. . . .	1	5	9,9

0 g. 2175 furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 8,3. La courbe (fig. 15) de déshydratation dans le vide se compose de trois parties. Une première partie horizontale correspond à l'état stable du pentaborate de sodium décahydraté. Puis à 75° la déshydratation commence et va jusqu'à la perte de 80 o/o de l'eau totale. Les 20 o/o ($2H^2O$) qui restent ne partent que lentement et sont fixés plus solidement sur la molécule. La déshydratation n'est complète que vers 350°. Il résulte de la courbe que deux molécules d'eau entrent dans la constitution.

Pentaborate de potassium.

$(B^2O^3)^5K^2O.8H^2O$.

Le pentaborate de potassium cristallise avec huit molécules d'eau en pyramides rhomboédriques. D'après Atterberg l'hydrate est stable jusqu'à 80° puis perd à 100° rapidement six molécules d'eau, ensuite lentement une autre molécule. La huitième molécule est encore solidement fixée à 200°.

Rosenheim et Leyser par contre, constatent que jusqu'à 140° il n'y a pas de perte d'eau et que ce n'est qu'à 182° que 6/8e de l'eau s'en vont, en raison de quoi ces auteurs considèrent qu'il y a deux molécules d'eau de constitution.

Hermans trouva que lorsqu'on chauffe du pentaborate pendant six heures dans le vide à 118° il n'y a qu'une perte d'à peu près 50 o/o de l'eau totale.

Les essais de déshydratations isothermes de Menzel ame-

nèrent cet auteur à la conclusion que toute l'eau entre dans la constitution intime de la molécule.

Pour nos essais nous avons recristallisé du pentaborate de potassium.

Analyse :

	K^2O	B^2O^3	H^2O (diff.)
	—	—	—
Théorique	16,42	59,43	24,15 o/o
Trouvé	16,32	59,34	24,34 o/o
Rapp. mol. . . .	1,02	5	8

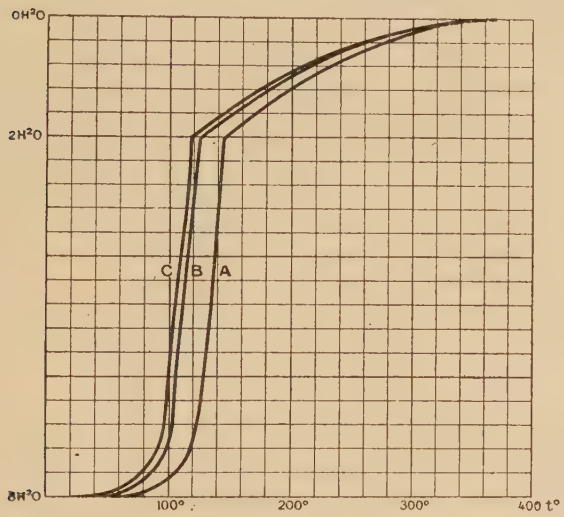

Fig. 16.

La courbe de déshydratation A (fig. 16) est sensiblement horizontale jusqu'à 105°. Puis il y a déshydratation allant jusqu'à 75 o/o de l'eau totale. Les 25 o/o restant ($2H^2O$) ne s'en vont que plus lentement et d'une façon continue. Il y a donc $2H^2O$ d'eau de constitution.

La formule du sel est : $[(B^2O^3)^5K^2O.2H^2O]\,6H^2O$.

Nous avons complètement déshydraté le sel afin de voir s'il pouvait exister à l'état anhydre. Par réhydratation dans

une atmosphère de la vapeur d'eau, nous avons obtenu un sel qui par déshydratation reproduisit la même courbe que le pentaborate de potassium octahydraté. Le sel n'était donc pas décomposé.

Pentaborate de rubidium.

$(B^2O^3)^5Rb^2O\,8H^2O$.

Ce sel a été préparé par M. L. Andrès à qui, nous devons un échantillon. Le pentaborate de rubidium cristallise avec 8 molécules d'eau. 0 g. 3765 furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 10 mm. La courbe B (fig. 16) de déshydratation est sensiblement horizontale jusqu'à 80°. Puis il y a une période d'induction et la déshydratation devient rapide à 100°. Elle va jusqu'à la perte de 6 molécules d'eau. Les deux autres molécules d'eau partent d'une façon continue entre 120° et 300°. Il y a donc deux molécules d'eau de constitution.

Pentaborate de césium.

$(B^2O^3)^5CsO^2\,8H^2O$.

Le pentaborate de césium fut également préparé par M. Andres. Il cristallise avec 8 molécules d'eau. 0 g. 400 furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 9 mm. 2. La déshydratation commence à 70° et va jusqu'à la perte de 6 molécules d'eau. Les deux autres molécules sont de l'eau de constitution (courbe C, fig. 16).

La juxtaposition des courbes de déshydratation des pentaborates de K, Rb et Cs dont la constitution est analogue montre que la déshydratation a lieu à une température d'autant plus basse, que le poids atomique du métal correspondant est plus grand.

Tous les pentaborates étudiés contiennent donc deux molécules d'eau de constitution et doivent par suite être écrits

sous la forme $(B^2O^3)^5M^2O.2H^2O.nH^2O$. Ils correspondent à un acide $(B^2O^3)^5.3H^2O$ soit $B^5O^9H^3$ dont ils sont les sels obtenus par la neutralisation d'une acidité.

Remarquons que précisément M. V. Auger (6) a pu trouver des sels de formule $B^5O^9K^2H.2H^2O$ et $B^5O^9Na^2H.2H^2O$ qui proviennent de la neutralisation de deux acidités de cet acide Ceci confirme donc entièrement notre formule de constitution des pentaborates.

Bibliographie

1. H. Menzel. — *Zeit. anorg. Chem.*, *166*, 63, 1927.
2. Atterberg. — *Zeit. anorg. Chem.*, *48*, 371, 1906.
3. Dukelski. — *Zeit. anorg. Chem.*, *50*, 1, 1906.
4. E. Schweitzer — *Mitt. nat. Ges. Zurich*, 1, 1850.
5. H. S. Gale. — *Eng. Min. J.*, *123*, 10, 1926.
6. V. Auger. — *C. R.*, *180*, 1602, 1925.

DÉSHYDRATATION DES SULFATES

Les sulfates donnent en général un très grand nombre d'hydrates. Pour les sulfates de la série magnésienne, qui cristallisent à la température ordinaire avec 7 molécules d'eau, on a dans bien des cas signalé toute la série des hydrates 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 molécules d'eau. Il n'est donc pas étonnant que beaucoup d'auteurs aient choisi des sulfates pour servir d'exemples à une étude de l'état d'hydratation. Or il arrivait souvent que ces études ne conduisaient pas aux résultats attendus. Ainsi nous avons vu que Naumann d'une part, Precht et Kraut de l'autre, durent conclure de leurs études que les tensions de vapeur d'eau des hydrates des sulfates magnésiens ne sont pas constantes. D'autres auteurs ont pu établir des pressions constantes pour les hydrates à 7, 6, 5, et $4H^2O$ du sulfate de magnésium, mais ont complètement échoué pour des hydrates inferieurs.

Ces résultats nous ont amené à étudier quelques sulfates hydratés par notre méthode.

Sulfate de magnésium.

$SO^4Mg\ 7H^2O$.

On a signalé les hydrates à 1, 1,5, 2, 4, 5, 6, 7 et $12H^2O$.

D'après Graham, la dernière molécule d'eau ne part pas encore 210° et 238°. Il donne à cette molécule d'eau, le nom d'eau d'halhydratation. Remmelsberg et Reichardt trouvent que lorsqu'on chauffe un hydrate supérieur du sulfate de magnésium à 115°, on obtient un sel de formule

$MgSO^4\ 1{,}5H^2O$

alors que le sel monohydraté n'est obtenu qu'entre 140° et 180°. Van t' Hoff et H. M. Dawson trouvent un sel de formule $MgSO^4$ 1,25H^2O.

Pour nos essais nous avons fait recristalliser du sulfate de magnésium heptahydraté $MgSO^4$ 7H^2O. 0 g. 159 du produit très pur furent déshydratés et donnèrent une pression finale

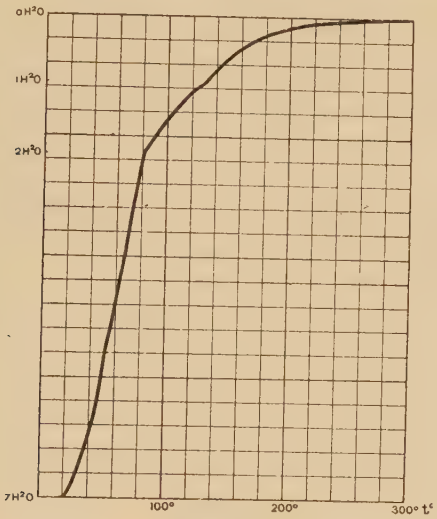

Fig. 17.

de 10 mm. 1. La courbe obtenue est représenté dans la figure 17.

La déshydratation commence dès la température ordinaire. Après une période d'induction elle s'accélère et va jusqu'à la perte de 5 molécules d'eau. On a alors $MgSO^4$ 2H^2O. Ces deux dernières molécules d'eau partent lentement d'une façon continue mais en deux stades, ce qui indique l'existence de $MgSO^4$ 1H^2O. Il en résulte que les 5 molécules étaient de l'eau d'hydratation et les deux dernières de l'eau de constitution. Elles sont d'ailleurs combinées avec 2 affinités différentes.

Les sulfates $MgSO^4$ 1,5 H^2O et 1,25 H^2O ne correspondent pas à des individus chimiques. Ceci explique pourquoi on a pu trouver les tensions de vapeur pour les hydrates à 7, 6, 5 et 4 H^2O. Ce sont en effet des hydrates pour lesquels la pression est fonction de la température. Les corps SO^4Mg 2H^2O et SO^4Mg 1H^2O par contre ne sont pas des hydrates. Pour ces corps la tension est fonction de la température et de la concentration en eau. Ils n'ont donc pas de tension de vapeur constante.

Sulfate de cobalt.

SO^4Co 7H^2O.

On a signalé des hydrates à 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 H^2O.

Le sulfate heptahydraté SO^4Co 7H^2O cristallise en cristaux rouges clinorhombiques qui sont efflorescents.

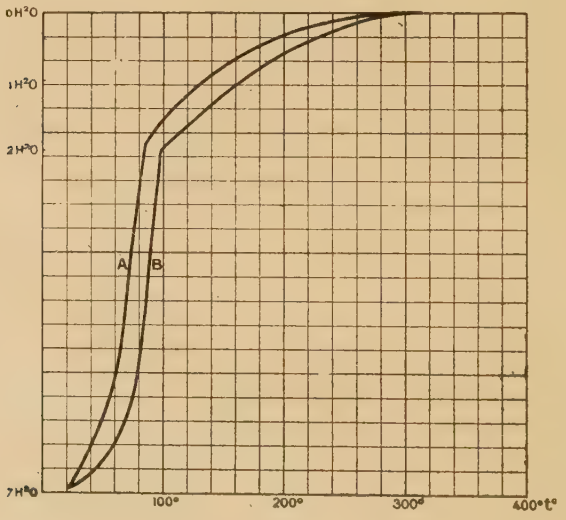

Fig. 18.

0 g. 214 furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 12 mm.

La courbe de déshydration est la courbe A (fig. 18).

La déshydratation commence dès la température ordinaire. Il y a perte de 5 molécules d'eau. Les deux autres molécules sont de l'eau de constitution. La déshydratation est complète vers 320°.

Sulfate de nickel.

$SO^4Ni\ 7H^2O$.

$SO^4Ni\ 7H^2O$ forme de beaux cristaux verts transparents. A l'air ils perdent de l'eau et deviennent vert clair et opaques. Les cristaux de $SO^4Ni\ 7H^2O$ ont la forme de prismes orthorhombiques.

0 g. 2185 furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 11 mm. 9. La courbe est représentée sous B (fig. 18).

La déshydratation commence dès la température ordinaire, mais la période d'induction est plus grande que pour le $SO^4Co\ 7H^2O$. Deux molécules sont de l'eau de constitution. On remarquera encore que c'est le sel du métal qui a le poids moléculaire le plus élevé qui se déshydrate le plus facilement.

Sulfate de fer.

$SO^4Fe\ 7H^2O$.

0 g. 210 de $SO^4Fe\ 7H^2O$ bien cristallisé furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 12 mm. On obtint ainsi la courbe de la figure 19.

La déshydratation commence dès la température ordinaire, mais sa vitesse ne devient pas très grande. Lorsqu'il ne reste plus que 1,2 H^2O on remarque une cassure de la courbe et le reste de l'eau part suivant une courbe caractéristique pour l'eau de constitution.

Ce résultat nous a incité à étudier la déshydratation de ce corps au point de vue des équilibres.

Du sulfate de fer heptahydraté fut chauffé à une température constante jusqu'à l'établissement d'une pression constante p_1. La pression était considérée constante lorsqu'elle ne changeait plus pendant 24 heures. Puis on chauffait la substance à une température supérieure pendant quelque temps pour revenir ensuite à la température initiale. On laissait de nouveau s'établir une pression constante qui fut alors

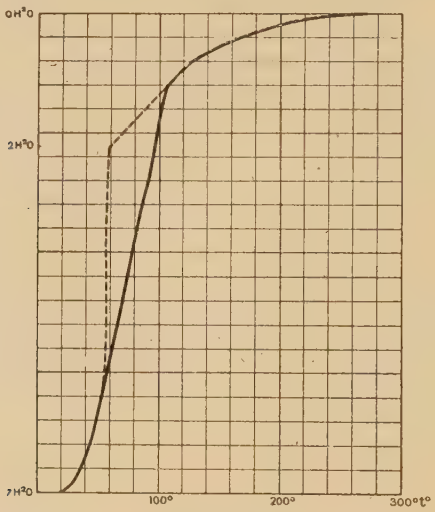

Fig. 19.

p_2. p_2 devait être égal à p_1. En réalité il lui était supérieur. On avait donc eu de faux équilibres. Il en résulte que la vitesse de déshydratation du $SO^4Fe\ 7H^2O$ est très lente et devient nulle déjà à une certaine distance de l'équilibre.

La grande inclinaison de la courbe (fig. 19) était donc due à une vitesse de déshydratation très faible. On conçoit ainsi que $SO^4Fe\ 2H^2O$ ait déjà commencé à se décomposer lorsqu'il y avait encore de l'hydrate en présence. Il en résultait que la cassure de la courbe qui devait en réalité se trouver à la hauteur de $SO^4Fe\ 2H^2O$ ait été reporté jusqu'à $SO^4Fe\ 1{,}2H^2O$.

Si la vitesse de réaction avait été suffisamment grande la courbe de déshydratation aurait pris l'allure de la courbe en pointillé montrant que le $SO^4Fe\ 7H^2O$ contient deux molécules d'eau de constitution.

Sulfate de glucinium.

$SO^4Be\ 4H^2O$.

Le sulfate de glucinium $SO^4Be\ 4H^2O$ cristallise en cristaux octaédriques blancs. D'après Atterberg ce sel perd deux molé-

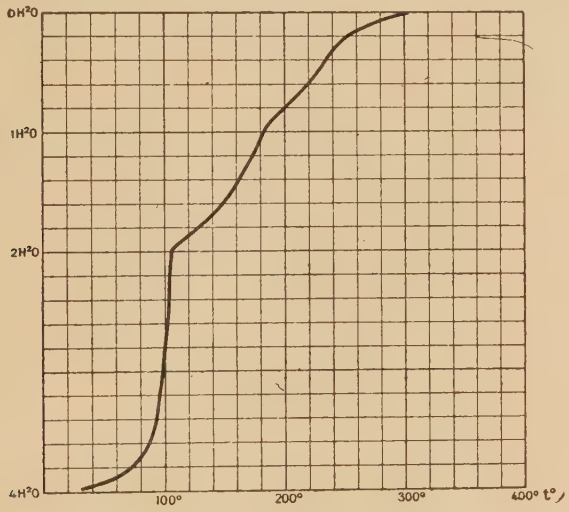

Fig. 20.

cules d'eau à 100°; à 150° la troisième et le reste à 180°. Nilson et Petterson trouvent que deux molécules d'eau partent entre 100 et 110° et le reste à 250°.

Pour nos essais nous avons fait recristalliser $SO^4Be\ 4H^2O$. 0 g. 167 furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 8 mm. 3.

La courbe de déshydratation est représentée par la fig. 20.

La déshydratation commence à 60° et devient après une période d'induction rapide vers 90°. Elle va jusqu'à la perte de 50 o/o de l'eau totale. Puis la déshydratation devient lente et continue et est terminée vers 320°. Ces deux dernières molécules d'eau sont de l'eau de constitution. Une inclinaison de la courbe pour $SO^4Be\ 1H^2O$ permet d'admettre que les deux molécules d'eau de constitution sont fixées avec des affinités différentes.

Sulfate de manganèse.

$SO^4Mn\ 4H^2O$.

Le sulfate de manganèse tétrahydraté cristallise en beaux cristaux roses.

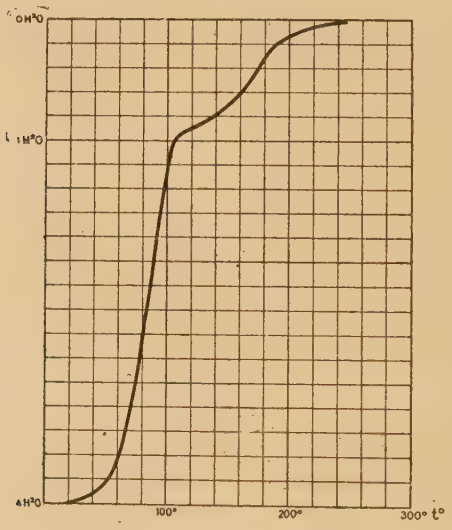

Fig. 21.

0 g. 208 de ce sel recristallisé furent déhydratés et donnèrent une pression finale de 8 mm. 4. La courbe de déshydratation est représentée par la fig. 21.

La période d'induction commence dès la température ordinaire. La réaction est rapide au-dessus de 60° et va jusqu'à $SO^4Mn\ 1H^2O$. Cette dernière molécule d'eau part lentement entre 100 et 250°. Elle doit être considérée comme étant de l'eau de constitution.

Sulfate de cuivre.

$SO^4Cu\ 5H^2O$.

0 g. 257 de sulfate de cuivre pentahydraté très pur furent déshydratés. On obtint une pression finale de 11 mm. 6. La courbe est représentée par la fig. 22.

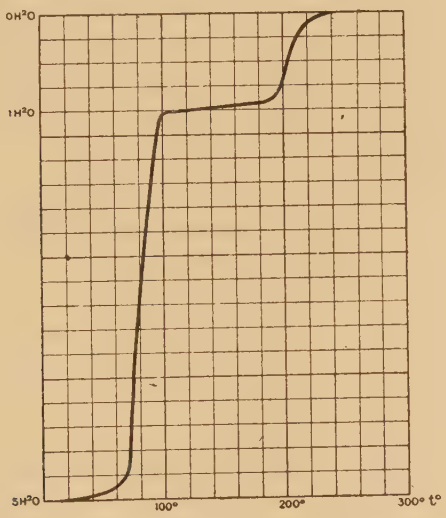

Fig. 22.

La déshydratation commence dès la température ordinaire. Mais la période d'induction nous conduit jusqu'à la température de 70° à laquelle la déshydratation devient rapide. Elle va jusqu'à $SO^4Cu\ 1H^2O$. Alors la pression reste constante jusqu'à 180°. A cette température la dernière molécule d'eau

part. Il en résulte que toutes les cinq molécules d'eau sont de l'eau d'hydratation.

Sulfate de cadmium.

$3SO^4Cd\ 8H^2O$.

Le sulfate de cadmium à 8/3 H^2O forme des cristaux incolores transparents.

Nous avons déshydraté 0 g. 415 de cet hydrate qui donnaient une pression finale de 9 mm 6. La période d'induction commence à la température ordinaire et nous conduit jusqu'à 80° où la déshydratation devient rapide. Elle progresse jusqu'à la formation de $SO^4Cd\ 1H^2O$. La pression reste alors constante jusqu'à 105°, température à laquelle la dernière molécule d'eau part. Un peu d'eau d'adsorption reste fixée sur le sulfate de cadmium, jusqu'à 200°. Toute l'eau est donc de l'eau d'hydratation.

Sulfate de calcium.

$SO^4Ca\ 2H^2O$.

0 g. 425 de $SO^4Ca\ 2H^2O$ bien cristallisés furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 11 mm.

Il n'y a pas de déshydratation jusqu'à la température de 60°. Puis l'induction commence et la déshydratation est rapide à 80°.

Toute l'eau part et seule une petite quantité d'eau d'adsorption ($0.1H^2O$) reste fixée à 100°. Elle part entre 100° et 150°. Les deux molécules d'eau sont de l'eau d'hydratation.

Sulfate d'aluminium.

$(SO^4)^3Al^2\ 18H^2O$.

Ce sel se présente sous la forme de paillettes blanches nacrées. Krauss-Fricke (1) en étudiant ce sel trouvèrent les

hydrates à 18, 16, 10 et $6H^2O$ et attribuèrent à ce dernier un domaine de stabilité très petit. Nous avons fait recristalliser l'hydrate à $18H^2O$.

0 g. 173 furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 9 mm. 6. La courbe de déshydratation est représentée par la figure 23.

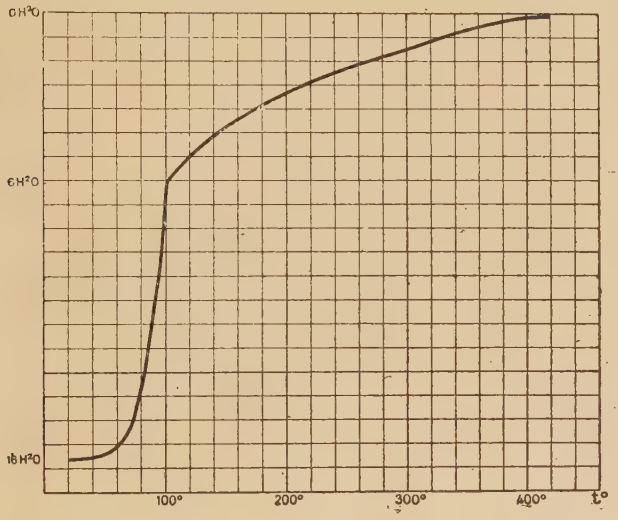

Fig. 23.

Une partie de l'eau part lorsqu'on fait le vide dans l'appareil et il se forme $(SO^4)^3Al^2$ $16H^2O$. Ce sel est stable jusqu'à 50°. Puis après une période d'induction la déshydratation devient rapide au-dessus de 70° et va jusqu'à $(SO^4)^3Al^2$ $6H^2O$. Ces six dernières molécules partent d'une façon continue entre 100° et 450° et sont de l'eau de constitution.

Sulfates de chrome.

On a signalé plusieurs sulfates de chrome ayant la même composition mais des propriétés complètement différentes.

Parmi les sulfates cristallisés on distingue en particulier le sulfate violet et le sulfate vert.

Sulfate violet de chrome.

C'est le sulfate normal de chrome. Il correspond à la formule $(SO^4)^3Cr^2.18H^2O$. Une solution de ce sel traitée à froid

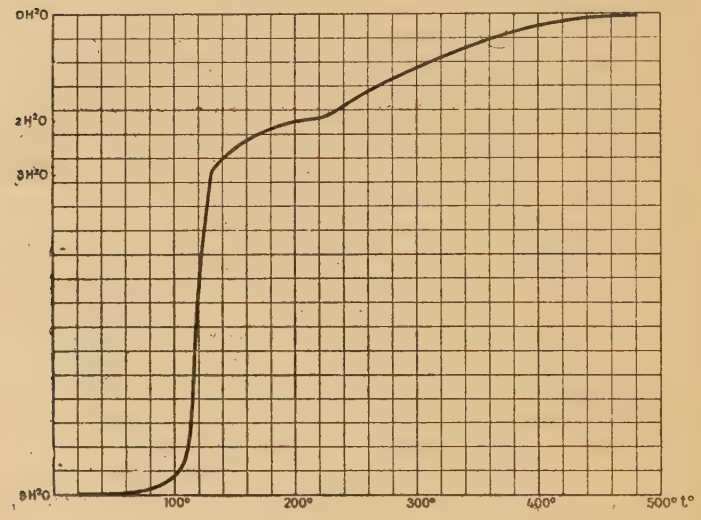

Fig. 24.

par du chlorure de baryum laisse précipiter tous les ions SO^4 sous la forme de sulfate de baryum. On peut également précipiter le chrome par une addition de phosphate de soude.

0 g. 250 de sulfate recristallisé furent déshydratés. La pression finale obtenue était de 9 mm. 0. Il en résulte que le sel avait déjà perdu 9 molécules d'eau lorsqu'on avait fait le vide dans l'appareil. La courbe obtenue est représentée par la figure 24.

Le sulfate de chrome à $9H^2O$ est stable jusqu'à 80°. Puis il

y a une période d'induction et la déshydratation devient rapide un peu au-dessus de 100°. Elle va jusqu'à :

$$(SO^4)^3Cr^2\ 3H^2O.$$

Ces trois dernières molécules d'eau sont de l'eau de constitution. Un crochet de la courbe au-dessus de 200° correspond à $(SO^4)^3Cr^2\ 2H^2O$. F. Krauss, H. Querengasser et P. Weyer (5) ont étudié la déshydratation du sulfate violet par la méthode des équilibres et sont arrivés aux mêmes conclusions.

Sulfates verts de chrome.

Le sulfate vert de Recoura a été préparé suivant les indications de ce savant (2) en versant goutte à goutte dans une bouillie de 50 g. d'acide chromique et de 13 g. d'eau un mélange de 40 cm³ d'alcool à 95 o/o. La température ne doit pas dépasser 30°. Le liquide visqueux obtenu est trituré avec de l'acide acétique glacial. On essore et lave à l'éther sec, en ayant soin que la poudre obtenue reste toujours couverte d'éther. Puis on sèche dans le vide.

On obtient ainsi une poudre vert clair, cristallisée et extrêmement hygroscopique. Une solution fraîchement préparée ne laisse pas précipiter l'ion SO^4 par le chlorure de baryum. Le chrome n'est pas précipité par le phosphate de soude.

0 g. 237 du sel furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 6 mm. 5 (courbe A, fig. 25). Le sel contenait donc seulement 6 molécules d'eau. M. Recoura admet 11 molécules d'eau. La différence s'explique facilement par l'hygroscopicité du sel.

Les 6 molécules sont éliminées d'une façon continue entre la température ordinaire et 400°. C'est donc de l'eau de constitution. Au-dessus de 400° le sel commence à se décomposer.

M. Etard obtient un sulfate de chrome vert cristallisé en

séchant à 100° le sulfate violet. Nous avons préparé ce sel en maintenant le sulfate violet pendant 5 heures à l'étuve à 100°. Sa teneur en eau correspondait à $6H^2O$. C'est une poudre vert clair qui se dissout très lentement dans l'eau.

0 g. 299 de ce sel furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 8 mm. 2. On obtient la courbe B. (fig. 25).

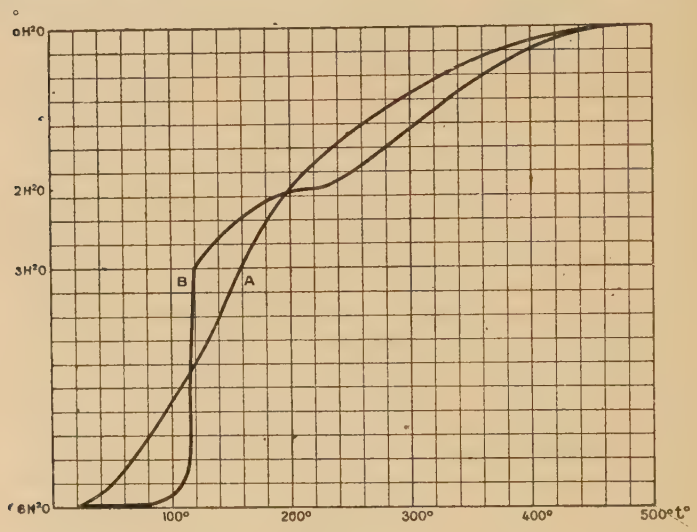

Fig. 25.

3 molécules d'eau partent à 100°. Puis les 3 dernières se comportent exactement comme celles du sulfate violet. Nous sommes donc ici en présence de sulfate de chrome à $9H^2O$ partiellement déshydraté.

Les courbes A et B montrent clairement que, contrairement à ce qu'admet M. Recoura, ces deux sulfates ne sont pas identiques.

Sulfate double de cuivre et de potassium.

$SO^4Cu.SO^4K^2\ 6H^2O$.

Ce sel cristallise sous la forme de prismes monocliniques bleus.

0 g. 365 furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 11 mm. 4. La déshydratation après une période d'induction devient rapide à 60° et conduit au sel de formule $SO^4Cu.SO^4K^2\ 2H^2O$.

Les deux dernières molécules d'eau partent à 100° et à 120° la déshydratation est terminée. Les 6 molécules sont donc de l'eau d'hydratation.

Sulfate double de zinc et de potassium.

$SO^4Zn.SO^4K^2\ 6H^2O$.

Ce sel se comporte comme le sel double de la série magnésienne précédent. C'est également un hydrate parfait.

Alun d'aluminium et de potassium.

$(SO^4)^3Al^2\ SO^4K^2\ 24H^2O$.

L'alun cristallise en octaèdres réguliers transparents.

D'après Precht et Kraut (3) ce sel perd au-dessus de

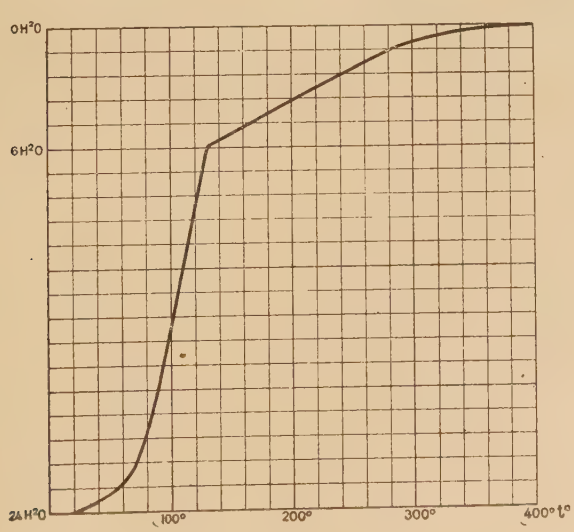

Fig. 26.

H^2SO^4 18 molécules d'eau. Lescœur et Mathurins trouvent également le sel à 24 et à $6H^2O$. D'après Muller-Erzbach (4) 16 molécules partent à tension constante, la 17e et 18e à une tension plus faible et les 6 dernières sont retenues opiniâtrement.

0 g. 200 de $SO^4)^2Al^2.SO^4K^2.24H^2O$ furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 9 mm. 5.

La courbe est représentée par la figure 26.

La déshydratation commence à la température ordinaire et après une période d'induction devient rapide vers 70°. Elle va jusqu'à la perte de 75 0 0 de l'eau totale. On a alors $(SO^4)^3Al^2.SO^4K^2\ 6H^2O$.

Ces 6 dernières molécules d'eau se comportent comme de l'eau de constitution. La déshydratation est terminée vers 400°.

Bibliographie

1. Krauss Fricke. — *Zeit. anorg. Chem.*, *166*, 170, 1927.
2. Recoura. — *Bull. Soc. Chim. Paris*, 3, 7, 200, 1892.
3. Precht et Kraut. — *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* *177*, 144, 1875.
4. Muller-Erzbach. — *Ber. Chem. Pharm. Ges.*, *21*, 2222, 1888.
5. F. Krauss, H. Querengasser et P. Weyer. — *Zeit. anorg. Chem.*, *179*, 413, 1929.

DEUXIÈME MÉTHODE DE DÉSHYDRATATION

DÉSHYDRATATIONS ISOBARES

Notre première méthode de déshydratation était simple et relativement rapide. Mais précisément par suite de sa rapidité elle restait en dehors des équilibres et pouvait dans certains cas (voir $SO^4Fe.7H^2O$) être soumise aux vitesses de réactions. On pouvait ainsi émettre l'hypothèse que l'eau que nous avons appelée eau de constitution n'était que de l'eau d'hydratation dont la vitesse de déshydratation était très petite. D'autre part nous avons vu que toute l'eau d'hydratation partait ensemble. Ceci n'avait pas d'importance lorsqu'il s'agissait simplement de distinguer l'eau d'hydratation, de constitution et d'adsorption. Dans certains cas cependant il pouvait être désirable de connaître la série complète des hydrates d'un sel.

Ces différentes considérations nous ont amené à mettre au point une méthode de déshydratation par équilibres. Cette méthode donnera donc pour l'eau d'hydratation des tensions de vapeur indépendantes de la concentration entre certaines limites. On aura ainsi les différents états d'hydratations et une ou plusieurs tensions de vapeur pour chaque état. Ceci nous permettra de connaître pour chaque hydrate les tensions de vapeur pour toutes les températures par application du troisième principe de la thermodynamique, le théorème de Nernst.

Celui-ci nous donne en effet

$$\log p = \frac{-Q}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T + 3{,}6$$

p étant la pression en kilogrammes, Q la chaleur de dissociation par molécule d'eau et 3,6 la constante de l'eau. En ayant p_1 et T_1 on peut calculer Q et à partir de là les pressions pour toutes les températures.

Pour l'eau qui n'est pas de l'eau d'hydratation par contre nous aurons des tensions de vapeur qui dépendent continuellement de la concentration, et par ce fait nous pourrons l'identifier comme étant de l'eau d'adsorption ou de constitution. Sous ce point de vue la méthode devait donc par les équilibres confirmer les résultats obtenus avec la première méthode.

Appareillage

Notre appareil qui servait à la deuxième méthode de déshydratation était construit de la façon suivante (fig. 27).

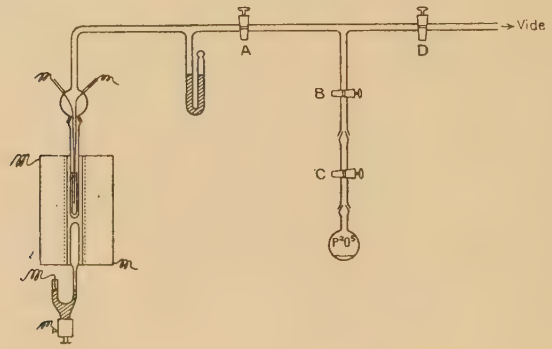

Fig. 27.

Le tube de chauffe de 30 cm. de longueur et d'un diamètre de 20 mm. était relié par un rodage et un tube de 15 mm. de diamètre avec le manomètre en mercure. Cette partie de l'appareil communiquait par les robinets A, B et C avec une boule à P^2O^5. Entre les robinets B et C il y avait un rodage permettant de séparer la boule à P^2O^5 et le robinet C

du reste de l'appareil. Le diamètre intérieur de la boule était de 6 cm. Afin de faciliter le déplacement des gaz les robinets avaient une voie intérieure de 7 mm. Pour les mêmes raisons tous les tubes de communication étaient aussi larges et courts que possible. Robinets et rodages étaient exécutés avec beaucoup de soin de sorte que l'appareil tenait parfaitement le vide.

Le robinet D communiquait avec une trompe à vapeur de mercure Dunoyer et une pompe à huile servant à faire le vide préliminaire (voir premier appareil). A l'intérieur du tube de chauffe et jusqu'à proximité immédiate de la substance plongeait un couple thermoélectrique qui permettait de lire la température. Cette température était rendue uniforme par un tube en argent. La substance était chauffée par un four électrique dont la température était maintenue constante à 0,1°, près par un régulateur à air (voir thèse Stempfel, Strasbourg U 57).

La lecture de la pression était faite au moyen d'un cathétomètre donnant une précision de 0 mm. 03.

Principe de la méthode

La méthode ressemble en principe à celle de G. F. Huttig (1).

L'eau d'hydratation se distingue de l'eau de constitution et de l'eau d'adsorption par le fait qu'elle donne à température constante une tension qui est entre certaines limites indépendante de la concentration en eau de la substance. Si donc nous enlevons à un hydrate parfait maintenu à température constante de petites quantités d'eau il se formera un hydrate inférieur mais la tension de vapeur ne changera pas tant qu'il restera un peu du premier hydrate dans l'appareil. Puis il arrivera un moment ou tout l'hydrate sera transformé en hydrate inférieur et la pression va subitement tomber à une valeur plus petite, mais également constante.

Par la lecture de la pression et la détermination de la concentration en eau de la substance au moment où la pression varie, nous pourrons donc établir toute la série des hydrates d'une substance. Par contre lorsque l'eau est fixée sous la forme d'eau d'adsorption ou de constitution, la pression diminuera d'une façon continue lorsque la concentration diminuera également d'une façon continue.

Il est cependant plus pratique de maintenir la pression constante et de mesurer les variations de la température qu'il faut pour développer cette pression. Pour les hydrates cette température est indépendante de la concentration tandis que pour l'eau d'adsorption et de constitution elle augmentera lorsque la concentration diminuera.

Comme pression constante nous avons choisi la pression de 10 mm. Cette pression est sensiblement inférieure à la tension de vapeur de l'eau à la température ordinaire. De plus l'adsorption par les parois de verre de l'appareil n'est alors pas encore trop grande.

Mode opératoire

On introduisait dans le tube en argent placé dans le tube de chauffe une quantité connue de la substance à déshydrater. La teneur en eau de cette substance était préalablement établie par analyse. Le tube de chauffe était fixé sur l'appareil par son rodage, puis on faisait le vide dans tout l'appareil et on fermait tous les robinets. On chauffait alors la substance jusqu'à ce que pour une certaine température elle développât une tension de 10 mm. On vérifiait qu'il s'agissait d'une pression d'équilibre en faisant varier légèrement la température. La pression devait varier dans le même sens. Elle était considérée comme constante lorsqu'elle ne variait pas pendant 24 heures. Pendant ce temps on détachait du reste de l'appareil le robinet C et la boule contenant P^2O^5. Le rodage était soigneusement débarrassé de la

graisse puis on pesait l'ensemble de la boule et du robinet. On les rattachait ensuite à l'appareil en ayant soin de ne pas oublier de faire le vide entre les robinets B et C. Comme le robinet A était fermé cette opération ne dérangeait pas l'établissement de l'équilibre. Lorsque cet équilibre était obtenu on ouvrait les robinets A, B et C. L'atmosphère de vapeur d'eau qui régnait au-dessus de la substance était absorbé par P^2O^5 presque instantanément. On fermait le robinet A et en gardant la température constante on attendait de nouveau l'établissement de l'équilibre.

Si la substance était un hydrate la même pression de 10 mm. se rétablissait à cette température, tant qu'il restait une trace de cet hydrate dans l'appareil. Après chaque équilibre on absorbait l'eau par P^2O^5. Puis à un moment la pression de 10 mm. ne se rétablissait plus. On avait donc dans l'appareil un hydrate inférieur. On fermait les robinets B et C et on détachait le robinet C et la boule à P^2O^5. Cette partie de l'appareil était alors pesée. L'augmentation de poids correspondait à la perte d'eau de l'hydrate. En connaissant le poids initial et la teneur en eau de la substance on pouvait ainsi calculer la formule du nouvel hydrate formé.

Ce nouvel hydrate était alors également chauffé jusqu'à la température à laquelle il développait une pression de 10 mm. Puis on continuait à opérer comme pour l'hydrate initial. Pour chaque hydrate on obtenait ainsi une température à laquelle sa tension était de 10 mm. La formule de l'hydrate était établie par une simple pesée de l'appareil à P^2O^5. Le poids initial de la substance était calculé de telle sorte qu'une perte de $1H^2O$ devait nécessiter au moins une dizaine d'équilibres. La variation de la concentration totale en eau de la substance était pour une absorption inférieure à $0,1H^2O$.

La concentration changeait donc très lentement. Lorsque la substance n'était pas un hydrate sa tension de vapeur

changeait avec cette concentration. Il fallait par suite après chaque absorption établir une nouvelle température légèrement supérieure à la précédente pour arriver à la tension de 10 mm.

Portons maintenant dans un graphique les résultats obtenus. Nous représenterons la température à laquelle on obtient la pression de 10 mm. en fonction de la concentration. Pour les hydrates cette température variera par bonds tandis que pour l'eau de constitution elle variera d'une façon continue.

Comme dans la pratique il est souvent difficile d'obtenir exactement la pression de 10 mm., nous nous sommes contenté d'une pression ayant à peu près cet ordre de grandeur. Avec cette pression et la température correspondante on calculait alors au moyen de la formule de Nernst la chaleur de dissociation, ce qui permettait de trouver la température à laquelle le corps donnait exactement 10 mm. de pression. C'est cette dernière température que nous portons dans le graphique.

Notre méthode diffère de celle de M. Huttig par le fait que cet auteur pour enlever l'atmosphère de vapeur d'eau, fait le vide dans son appareil, alors que nous la faisons absorber par P^2O^5. Ceci présente plusieurs avantages. M. Huttig, pour déterminer la quantité d'eau perdue pèse la substance ce qui dérange l'établissement de l'équilibre pendant un temps considérable vu qu'il faut refaire le vide dans l'appareil et laisser revenir la substance à la température d'équilibre. Lorsque, par contre, nous avons, par un simple jeu de robinets, enlevé la vapeur d'eau, nous pouvons peser la boule à P^2O^5 sans déranger l'établissement de l'équilibre.

D'autre part notre appareil nous permet de mesurer la température au voisinage immédiat de la substance ce qui garantit une précision beaucoup plus grande que lorsqu'on la mesure à l'extérieur du tube de chauffe.

Déshydratations

Phosphate disodique

$PO^4HNa^2.12H^2O$.

Les tensions de dissociation de ce sel ont été établies par un grand nombre de chercheurs.

	à 25°		
	12 H^2O	7 H^2O	2 H^2O
Foote-Scholes, *J. Am. Soc.* 33, 1309 (1911)	18,0	12,4	
Frowein, *Z. phys. Chem.* 15 et 362 (1887)	18,8		
Lescœur, *Ann. Ch. Phys.* (6) 16, 378 (1889); 21, 511 (1890). . .	13,5 (20°)	9,0 (20°)	
Muller-Erzbach *Ber.* 14, 1093 (1881); *Z. Phys. Chem.* (2) 113, 546 (1888).	17,6	13,6	1,4
Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.* 43, 723 (1921).	19,13	14,51	
Noyes-Westbroock, *J. Am. Ch. Soc.* 43, 733 (1921)			9,8

En face de ces résultats discordants il nous paraissait intéressant de déshydrater le sel par une nouvelle méthode pour voir en particulier si les deux dernières molécules d'eau n'étaient pas de l'eau de constitution.

Nous avons d'abord déshydraté le sel par notre première méthode. o g. 1500 de PO^4HNa^2 $12H^2O$ furent déshydratés et donnèrent une pression finale de 11 mm. 4. La déshydratation commençait dès la température ordinaire et était tout de suite totale. Il en résultait que toute l'eau était de l'eau d'hydratation.

o g. 557 du sel furent ensuite déshydratés par la seconde méthode. La température maintenue à 18° développait une pression de 11 mm. 6. L'établissement de l'équilibre, d'abord

lent, devenait plus rapide lorsque le sel était légèrement déshydraté. Les résultats de l'expérience sont consignés dans le tableau I. Q est la chaleur de dissociation par molécule, calculée avec la formule de Nernst ; t^0 la température qui selon la même formule donne une pression de 10 mm. et qui sera utilisée pour le graphique, n est la concentration en eau exprimée en H^2O et déterminée par les pesées de l'appareil à P^2O^5.

TABLEAU I

Essais	Temp.	Pression mm. Hg	Q	Poids P^2O^5	Perte subst.	n	t°
				126,884	0,000	12	
1-21	18°	11,6	12940	127,020	0,136	7,14	16
22-45	20	8,0	13192	127,158	0,274	2,2	21,5
46-55	23	8,1	13391	127,217	0,333	0,15	26

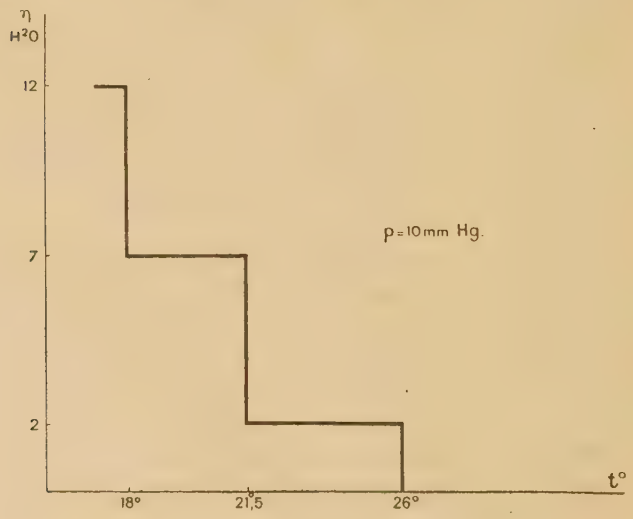

Fig. 28.

Le poids total de l'eau contenue dans le sel est de 0 g. 336. Il en résulte que 0 g. 003 sont partis lorsque nous avons fait le vide dans l'appareil. Les chiffres de n doivent donc être corrigés de 0,15 et deviennent par suite 12 ; 7 ; 2,05 ; et oH^2O.

La courbe de n en fonction de t^0 est représentée par la figure 28.

Il résulte de l'allure de cette courbe que le sel est un hydrate parfait comme nous l'avions déjà déduit de la déshydratation par la première méthode. La chaleur d'hydratation de $PO^4HNa^2\ 2H^2O$ est de 13,391 calories par H^2O. Ce résultat concorde sensiblement avec la tension de vapeur trouvée par Noyes-Westbrook.

Sulfate de manganèse.

$SO^4Mn.4H^2O$

Nous avions déshydraté le sulfate de manganèse tétrahydraté par notre première méthode (voir p. 50) et nous étions arrivé à la conclusion qu'il contient 1 molécule d'eau de constitution.

On avait d'autre part signalé les hydrates à 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 et $7H^2O$.

0 g. 356 du sel furent déshydratés suivant notre deuxième méthode. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

Essais	Temp.	Pression mm. Hg	Q	Poids P^2O^5	Perte subst.	n	t^0
				126,599	0,000	4	
1-7	20°	12,0	13026	126,685	0,086	1	18
8	145	13,2	19006	126,694	0,095	0,66	140
9	170	15,0	20120	126,700	0,101	0,45	163
10	180	10,1	20965	126,707	0,108	0,21	180

La chaleur d'hydratation du sel tétrahydraté est de 13,0 calories par molécule d'eau. Il résulte de l'allure de la courbe que les hydrates à $3H^2O$ et $2H^2O$ n'existent pas. Déjà Schieber (2) essaya vainement de les préparer.

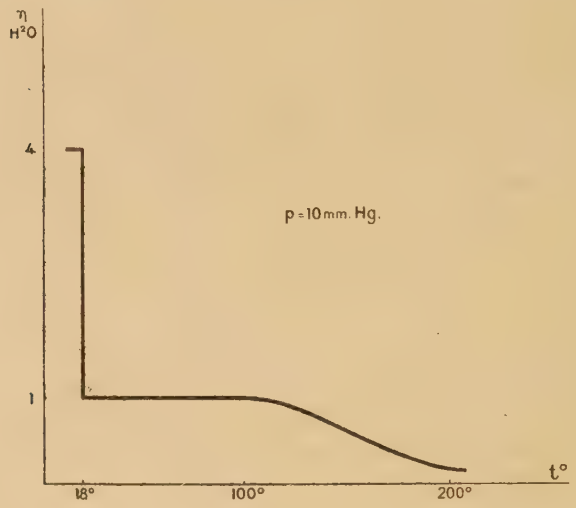

Fig. 29.

La dernière molécule d'eau est de l'eau de constitution. Elle n'est complètement éliminée qu'au-dessus de 200°. Ce résultat est complètement en accord avec celui trouvé par la première méthode.

Diborate de potassium.

$(B^2O^3)^2.K^2O.4H^2O.$

Nous avons voulu vérifier par les équilibres les résultats intéressants obtenus par la première méthode avec les borates. Nous avons choisi comme exemple le diborate de potassium tétrahydraté.

Tableau III

Essais	Temp.	Pression mm. Hg	Q	Poids P^2O^5	Perte subst.	n	t°
				135,850	0,000	4	
	80°	11,0	15971	135,915	0,065	2,0	78,5
	107°	14,2	17097	135,9255	0,0755	1,67	101,5
	107	6,9	17641	135,930	0,080	1,54	112,5
	122	14,0	17837	135,9335	0,0835	1,43	117
	130	8,2	18613	135,941	0,091	1,2	132
	140	10,5	18910	135,944	0,094	1,11	139,5
	156	11,2	19688	135,9485	0,0985	0,97	154
	166	10,1	20267	135,9517	0,1017	0,87	166
	176	13,7	20494	135,953	0,103	0,83	172
	176	6,5	21200	135,9542	0,1042	0,80	179
	250	12,2	24265	135,965	0,115	0,46	246
	270	4,9	26251	135,9693	0,1193	0,33	285
	355	4,2	30682	135,975	0,125	0,15	373

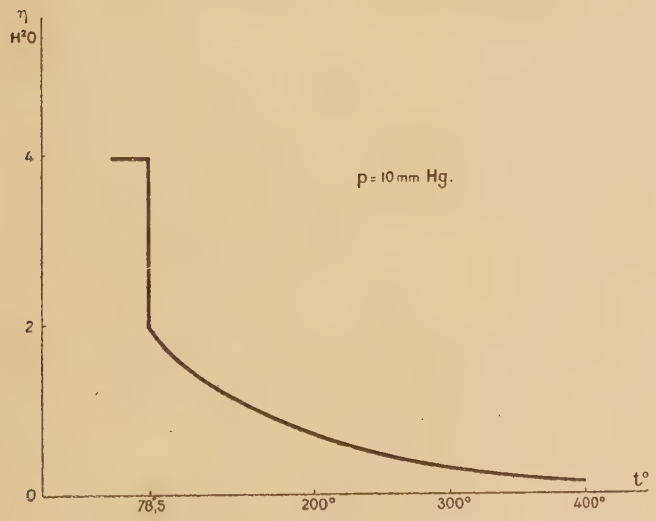

Fig. 30.

Lorsque nous portons dans un graphique les valeurs de n en fonction de t^0 nous obtenons la courbe de la figure 30.

La tension du tétrahydrate est à 78^0 égale à 10 mm. La chaleur d'hydratation de ce sel est donc de 15,97 calories par molécules d'eau. Il n'existe pas un trihydrate de ce sel.

Les deux dernières molécules d'eau sont de l'eau de constitution et partent sous la tension de 10 mm. entre 80^0 et 450^0. Si nous intégrons la formule de Nernst et l'appliquons ensuite aux chiffres trouvés pour les tensions de dissociation des deux dernières molécules d'eau nous pouvons calculer la chaleur de dissociation de ces deux molécules d'eau. On trouve ainsi qu'elle est pour la première molécule d'eau égale à 22,95 calories et pour la deuxième 17,19 calories.

Les résultats obtenus avec la méthode de déshydratation isobare confirment donc en tous points les résultats de la première méthode. La deuxième méthode a en outre l'avantage de donner la série complète des hydrates et de nous permettre de calculer la chaleur de dissociation. Par application de la formule de Nernst on aura donc les tensions de vapeur pour toutes les températures. Mais cette méthode a d'autre part l'inconvénient d'être très lente. Avec l'eau d'hydratation les équilibres s'établissent au bout de quelques heures. L'eau de constitution par contre demande souvent 2 à 3 jours avant de donner la tension d'équilibre. Les expériences deviennent donc très longues. La déshydratation isobare du diborate de potassium a ainsi duré près de 2 mois. C'est pour cette raison même que les essais avec la deuxième méthode ne sont pas plus nombreux.

Elle nous a cependant prouvé que nos conclusions basées sur la première méthode sont pleinement justifiées. Or cette méthode du point de vue purement scientifique d'une valeur moindre, est très rapide. Une déshydratation dure seulement quelques heures. De plus son fonctionnement est presque automatique. Son emploi est donc à recommander dans la plupart des cas.

Bibliographie

1. G. F. Huttig. — *Z. anorg. Chem.*, 121, 243, 1922.
2. Schiebber. *Monatsheft f. Chem.*, 19, 280, 1898.

CONCLUSIONS

Nous avons vu au début de ce travail que la déshydratation était souvent en désaccord avec la théorie, théorie, basée sur la règle des phases et la notion d'hydrates définis, et qui par suite concluait à des tensions de vapeur. Pratiquement la déshydratation devenait un phénomène complexe dont l'explication, autre pour chaque cas particulier, paraissait difficile. En particulier les cas où la déshydratation et l'hydratation se comportaient dans la pratique comme des équilibres semblaient plutôt rares. Nous nous étions alors proposé d'étudier les déshydratations par des méthodes nouvelles afin d'arriver à indentifier un certain nombre de phénomènes simples et généraux qui devaient permettre d'expliquer les différents cas particuliers.

Nous avons ainsi étudié la déshydratation des hydroxydes et sels suivants :

Cr^2O^3 hydraté
Bi^2O^3 $3H^2O$
B^2O^3 $3H^2O$
B^2O^3 $1H^2O$
BeO $1H^2O$
CdO $1H^2O$
ZnO $1H^2O$
MgO $1H^2O$
$(B^2O^3)Na^2O$ $4H^2O$
$(B^2O^3)^2Na^2O$ $10H^2O$
$(B^2O^3)^2Na^2O$ $5H^2O$
$(B^2O^3)^2Na^2O$ $2H^2O$
$(B^2O^3)^2Na^2O$ $4H^2O$
$(B^2O^3)^2K^2O$ $4H^2O$

$(B^2O^3)^2Cs^2O\ 5H^2O$
$(B^2O^3)^5Na^2O\ 10H^2O$
$(B^2O^3)^5K^2O\ 8H^2O$
$(B^2O^3)^5Rb^2O\ 8H^2O$
$(B^2O^3)^5Cs^2O\ 8H^2O$
$SO^4Mg\ 7H^2O$
$SO^4Co\ 7H^2O$
$SO^4Ni\ 7H^2O$
$SO^4Fe\ 7H^2O$
$SO^4Be\ 4H^2O$
$SO^4Mn\ 4H^2O$
$SO^4Cu\ 5H^2O$
$3SO^4Cd\ 8H^2O$
$SO^4Ca\ 2H^2O$
$(SO^4)^3Al^2\ 18H^2O$
$(SO^4)^3Cr^2\ 18H^2O$
$(SO^4)^3Cr^2\ 6H^2O$
$SO^4Cu.SO^4K^2\ 6H^2O$
$SO^4Zn.SO^4K^2\ 6H^2O$
$(SO^4)^3Al^2.SO^4K^2\ 24H^2O$
$PO^4Na^2H\ 12H^2O$

Quelles sont les conclusions auxquelles nous sommes arrivés ?

I. — L'eau peut être fixée sur un corps chimique de trois façons différentes. Il faut distinguer l'eau d'adsorption, de constitution et d'hydratation.

L'eau d'adsorption est conditionnée par l'*état physique* du corps. Sa fixation est purement extérieure et nullement en rapport avec la constitution chimique. Il en résulte que lors de la déshydratation elle part d'une façon continue. Les pressions de vapeur d'eau dues à l'eau d'adsorption sont donc fonction de la température et de la concentration. L'eau des gels, de Al^2O^3 hydr. Cr^2O^3 hydr. est fixée sous cette forme.

L'eau de constitution est conditionnée par l'*état chimique* du corps. Elle entre dans la constitution chimique de la molécule même. Son enlèvement produit donc un change-

ment profond dans la molécule comme nous l'avons vu pour le monoborate de sodium. Nous regrettons de ne pas avoir pu vérifier dans tous les cas ces changements par l'observation des réseaux, n'ayant pas eu à notre disposition l'appareillage nécessaire à la confection des Debyogrammes. L'eau de constitution part lors de la déshydratation d'une façon continue et la tension produite est fonction de la concentration. Dans tous les sels étudiés, le nombre des molécules d'eau de constitution n'était jamais supérieur mais presque toujours égal au nombre de molécules d'eau théoriquement libérées lors de la formation du sel. Ceci paraît confirmer la théorie, émise en 1902 par Wyrouboff, d'après laquelle dans un sel parfait, l'intégrité des molécules de l'acide et de la base serait respectée.

L'eau d'hydratation paraît être conditionnée par l'*état cristallin* de la substance. Elle semble être liée à la molécule par les valences secondaires. La déshydratation se fait par bonds de sorte qu'on a toujours deux constituants. Il en résulte qu'entre les limites de concentration de ces deux constituants la pression est seulement fonction de la température. L'eau d'hydratation est la seule forme pour laquelle la tension de vapeur soit indépendante de la concentration.

II. — Ces trois formes d'eau ne s'excluent pas. Dans les borates ainsi que pour un certain nombre de sulfates nous avions de l'eau de constitution à côté de l'eau d'hydratation. Dans d'autres cas ($ZnO.1H^2O$ et $B^2O^3 3H^2O$) nous avons même vu que l'eau d'hydratation peut devenir de l'eau d'adsorption et inversement.

III. — L'hydratation et la déshydratation pour les trois formes sont des phénomènes réversibles.

La réversibilité est cependant limitée par un certain nombre de faits.

A. La réversibilité du phénomène de la déshydratation pour l'eau d'hydratation est limitée entre autres par :

a) Le retard dû à la cohésion cristalline : Le cristal oppose

à la destruction une cohésion cristalline qui doit être vaincue par la tension intérieure. Ceci conduit à une température critique de déshydratation. Cette température correspond en général à la température pour laquelle la courbe de tension de vapeur de l'hydrate devient verticale. La pression interne croît en effet à ce moment brusquement et conduit à la destruction du cristal.

b) Le retard dû à l'induction de la déshydratation : Cette période paraît comme nous l'avons vu pour B^2O^3 être plus petite pour les substances réhydratées. D'autre part elle est réduite par la présence de petites quantités du corps anhydre et est fonction de l'état physique du corps.

c) Les faux équilibres : La vitesse de réaction devient souvent déjà nulle à une certaine distance de l'équilibre même.

d) La polymérisation : Sous l'influence de la température un certain nombre de substances se polymérisent. Comme la dépolymérisation n'a pas lieu lorsque la température baisse le corps ne peut pas reprendre l'eau. C'est le cas pour ZnO ; BeO ; Al^2O^3, etc...

B. La réversibilité de la déshydratation pour l'eau d'adsorption peut être limitée par la polymérisation. C'est ce qui arrive généralement pour les gels.

Ces faits sont les plus importants parmi ceux qui limitent la réversibilité. Dans la pratique leur rôle est extrêmement considérable de sorte que les cas où l'on peut encore observer l'équilibre de la dissociation des hydrates, sont relativement rares. Ce phénomène simple se trouve presque toujours masqué par les faits que nous venons de signaler.

Finalement cette étude nous a donné l'occasion de signaler un certain nombre de corps nouveaux, en particulier les hydrates à $2H^2O$ des mono, di et pentaborates alcalins ainsi qu'un nitrate basique de bismuth $(Bi^2O^3)^4N^2O^5$ et de calculer quelques chaleurs d'hydratation.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les tanins synthétiques

VU ET APPROUVÉ :
Strasbourg, le 5 Juin 1930.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
E. ROTHE.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Strasbourg, le 7 Juin 1930
Le Recteur Président du Conseil de l'Université,
CHR. PFISTER.

LAVAL. — IMPRIMERIE BARNÉOUD